L[illegible]rsea Angela Kriza

Chimie

Manual pentru clasa a X-a

HUMANITAS EDUCATIONAL

Luminița Ursea • Angela Kriza

CHIMIE

Manual pentru clasa a X-a

CHIMIE

HUMANITAS EDUCAȚIONAL

Acest manual este aprobat prin Ordinul Ministrului Educației Naționale nr. 3913 din 31 mai 2000

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale

URSEA, LUMINIȚA
Chimie: manual pentru clasa a X-a / Luminița Ursea, Angela Kriza - București: Humanitas Educațional, 2000
176 p.: il.; 23,5 cm
ISBN 973-99807-3-2

I. KRIZA, ANGELA
54(075.3)

Referenți: prof. univ. dr. docent RODICA VÂLCU, Facultatea de chimie - catedra de chimie fizică, Universitatea București
conf. univ. dr. NICOLAE POPA, Facultatea de chimie, catedra de chimie anorganică, Universitatea București
prof. grad I NICOLETA DRĂGAN, Inspectoratul Școlar, Prahova
prof. grad I COSTEL GHEORGHE, Liceul Vlaicu Vodă, Curtea de Argeș
prof. dr. RODICA MAREȘ, Colegiul Național Spiru Haret, București
prof. dr. CONSTANTIN MIHART, Inspectoratul Școlar, Timiș

Redactare: ANA ULEU
Coperta colecției: DINU DUMBRĂVICIAN
RADU ZAHARESCU
Foto copertă: DAN DINESCU
Machetare și design: WALTER WEIDLE
Paginare: CAMELIA POPESCU

© HUMANITAS EDUCAȚIONAL, București, 2000
Piața Presei Libere 1, sector 1, 79734, București
Telefon: 012225110 Fax: 012243632
e-mail: educ@agora.humanitas.ro

ISBN 973-99807-3-2

Tipărit la UNIVERSUL S.A.

Motto

„Numic nu face pe om mai bănuitor decât faptul de a şti puţin; aşa că, oamenii ar trebui să se lecuiască de bănuieli, silindu-se să ştie cât mai mult".

FRANCIS BACON (1561-1626)
Filosof englez

Cuvântul autorilor către elev

10+
10+
9+
)+
3+

Manualul pe care îl vei studia este o carte despre chimia generală şi anorganică. El a fost scris conform curriculum-ului şcolar pentru chimie, clasa a X-a, pe baza *programelor* C_1 (vizează liceele din filiala teoretică, specializările *Matematică-informatică* şi *Ştiinţe ale naturii* şi filiera tehnologică, specializările *Chimie industrială, Protecţia mediului, Silvic şi prelucrarea lemnului, Veterinar, Agricol şi agromontan*) şi C_2 (vizează liceele din filiera tehnologică, specializările *Textile-pielărie, Turism şi alimentaţie publică, Economie, administrativ, Poştă* şi filiera vocaţională, profil *Militar (M. Ap.N.)*, specializarea *Matematică-informatică*.

Tematica manualului selectată *conform programei* C_1, pentru profilurile care au alocate 2 sau 3 ore pe săptămână, acoperă curriculum-ul nucleu pentru specializările cu 2 ore săptămânal (temele sunt notate cu A) şi curriculum-ul nucleu aprofundat pentru specializarea care dispune de o oră în plus în trunchiul comun. Acesta din urmă este evidenţiat în text prin litera B.

Tematica pentru *programa* C_2 acoperă curriculum-ul nucleu pentru specializările menţionate mai sus, care au alocate o oră săptămânal. Acesta este evidenţiat în text prin litera C.

Am scris manualul cu gândul de a te determina să înţelegi că, în esenţa sa, viaţa poate fi cunoscută prin limbajul chimiei.

În cadrul celor patru capitole ale cărţii vei găsi informaţii de care ai absolută trebuinţă în viaţa de zi cu zi, conexiuni între acestea, experimente interesante şi explicaţii care să te ajute să înveţi organizat, sistematic şi să te incite la o gândire creativă şi critică.

Manualul este ilustrat cu numeroase fotografii, scheme, diagrame, tabele sinoptice expuse clar şi care au rolul de a te stimula în aflarea „adevărurilor" pe care ţi le oferă.

Numeroasele exerciţii şi probleme, a căror rezolvare o găseşti atât în cuprinsul manualului cât şi la sfârşitul acestuia, au menirea să te ajute să te autoevaluezi, dar şi să te stimuleze să aprofundezi ce ştii deja şi să dobândeşti cunoştinţe noi.

Vei găsi în manual o serie de fotografii ale chimiştilor şi fizicienilor care şi-au adus contribuţia la fundamentarea chimiei ca ştiinţă.

Manualul are multe calităţi pe care te invităm să le descoperi, studiindu-i conţinutul. *A şti este o nevoie vitală* (V. Hugo).

Îţi dorim succes!

AUTOARELE

CUPRINS

Capitolul 1 **LEGILE CHIMIEI. REACȚIA CHIMICĂ – FENOMEN CHIMIC / 8**

ABC LEGILE FUNDAMENTALE ALE CHIMIEI / 8
ABC Legea conservării masei / 8
ABC Legea proporțiilor definite (constante) / 10
ABC Legea proporțiilor multiple / 15
ABC Legea volumelor constante / 16
ABC REACȚIA CHIMICĂ - FENOMEN CHIMIC / 19
Evaluare Pregătește proba de evaluare / 20
Probă de autoevaluare / 20
Corectarea probei de autoevaluare / 21
Aplicații / 22
Test / 25

Capitolul 2 **NOȚIUNI DE TERMOCHIMIE / 28**

ABC INTRODUCERE / 28
ABC CĂLDURA DE REACȚIE / 29
ABC Reacții exoterme și reacții endoterme / 30
ABC Căldura de formare standard / 33
ABC Căldura de ardere / 34
ABC Importanța biologică a fenomenelor termochimice / 34
ABC Energia de legătură / 34
Evaluare Pregătește proba de evaluare / 37
Probă de autoevaluare / 37
Corectarea probei de autoevaluare /38
Aplicații /39

Capitolul 3 **VITEZA DE REACȚIE ȘI ECHILIBRUL CHIMIC / 42**

ABC VITEZA DE REACȚIE / 42
ABC Factorii care influențează viteza de reacție / 45
ABC ECHILIBRUL CHIMIC / 53
ABC Starea de echilibru. Echilibre fizice și echilibre chimice / 53
ABC Reacții reversibile și reacții ireversibile / 55
ABC Legea acțiunii maselor / 57

ABC Deplasarea echilibrului chimic. Principiul lui Le Châtelier / 60

ECHILIBRE IONICE / 65

ABC Electroliți. Conductibilitatea electrică a electroliților / 65

ABC Grad de ionizare / 65

ABC Acizi și baze în soluție apoasă / 67

ABC Teoria protolitică a acizilor și bazelor. Reacții cu transfer de protoni / 68

ABC Acizi tari și acizi slabi. ABC Constantă de aciditate / 69

ABC Baze tari și baze slabe. ABC Constantă de bazicitate / 73

ABC Ionizarea apei. Noțiunea de *p*H / 75

ABC Reacția de neutralizare / 79

ABC Hidroliza sărurilor / 81

ABC Soluții tampon / 82

ABC Electroliți amfoteri / 84

ABC Reacții cu formare de compuși greu solubili / 86

ABC Reacții cu formare de combinații complexe / 90

Lucrare de laborator: Determinarea acidității unor produse alimentare prin titrare / 94

Evaluare Pregătește proba de evaluare / 96

Probă de autoevaluare / 96

Corectarea probei de autoevaluare / 97

Aplicații / 98

Test / 103

Capitolul 4 **NOȚIUNI DE ELECTROCHIMIE** / 106

ABC ENERGIA. SURSE NECONVENȚIONALE DE ENERGIE. LEGEA CONSERVĂRII ENERGIEI / 106

ABC REACȚII CU TRANSFER DE ELECTRONI / 108

ABC Număr de oxidare / 110

ABC Stabilirea coeficienților în reacțiile redox / 112

ABC Potențialul de oxido-reducere standard. Electrod normal de hidrogen. Seria potențialelor electrochimice / 116

ABC PILE ELECTRICE. ACUMULATOARE / 119

ABC Pila electrică sau elementul galvanic / 119

ABC Pila Daniell-Iacobi / 122

ABC Pile electrice folosite în practică / 123

ABC Pila Leclanché / 123

ABC Pila cu oxid de mercur / 124

ABC Acumulatorul cu plumb / 125
ABC Pile de combustie / 127
OBȚINEREA UNOR SUBSTANȚE SIMPLE ȘI COMPUSE / 128
ABC Obținerea metalelor și nemetalelor / 128
ABC Obținerea metalelor prin metode electrochimice / 129
ABC Obținerea metalelor prin metode chimice. Caracterul oxido-reducător al metalelor și nemetalelor / 132
ABC Reducerea cu hidrogen / 133
ABC Reducerea folosind carbon / 133
ABC Reducerea pe cale umedă / 134
ABC Reducerea cu metale / 134
ABC Reducerea prin descompunere termică / 135
ABC COROZIUNEA. PROTECȚIA ANTICOROSIVĂ / 136
ABC Protecția metalelor și aliajelor împotriva coroziunii / 139
Evaluare Pregătește proba de evaluare / 140
Proba de autoevaluare / 141
Corectarea probei de autoevaluare / 143
Aplicații / 144
Test / 151

SOLUȚIILE EXERCIȚIILOR ȘI PROBLEMELOR / 154

ANEXE / 174
Anexa 1 - Călduri de formare standard ale unor substanțe / 174
Anexa 2 - Energia de legătură / 175
Anexa 3 - Constantele de ionizare ale unor acizi și baze / 175
Anexa 4 - Produsele de solubilitate ale unor substanțe greu solubile / 175
Anexa 5 - Potențiale normale în raport cu potențialul de hidrogen / 176

Capitolul 1

„Astăzi, cel mai mic şcolar are cunoştinţe pentru care Arhimede (287–212 î.Cr.) şi-ar fi dat viaţa. Ce n-am da şi noi să putem arunca o privire asupra abecedarului unor elevi de şcoală primară de peste 100 de ani!".

ERNEST RENAN (1880)
scriitor francez, filolog şi istoric al religiilor (1823–1892)

Legile chimiei. Reacţia chimică - fenomen chimic

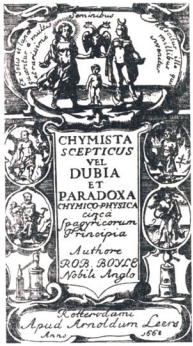


FIG. 1.1. Coperta cărții lui Boyle: „Chimistul sceptic sau îndoieli și paradoxuri fizico-chimice".

ROBERT BOYLE (1627-1691). Chimist și fizician irlandez. A introdus, în chimie, termenul de analiză. Prin ideile dezvoltate în cartea „Chimistul sceptic" (1661), poate fi considerat un premergător al teoriei atomice. A enunțat legea, numită apoi Boyle-Mariotte, potrivit căreia volumele gazelor variază invers proporțional cu presiunea.

LEGILE FUNDAMENTALE ALE CHIMIEI

Chimia ca știință nu s-a format dintr-o dată, ci treptat, în etape. Progrese reale în dezvoltarea chimiei, apar în secolul al XVII-lea. În lucrarea The Sceptical Chemist (fig. 1.1.), Robert Boyle conturează orizontul viitoarei științe, vorbind despre adevăratul scop al științei chimice: *„observarea directă a fenomenelor prin experiență, formularea de interpretări teoretice și verificarea generalității concepțiilor teoretice prin experiență"*.

Chimia se conturează ca o ramură științifică de sine stătătoare la finele secolului al XVIII-lea, o dată cu lămurirea noțiunilor de substanță și element chimic (Lavoisier) și cu descoperirea legilor cantitative ale chimiei (legea conservării cantităților de substanță în reacțiile chimice, intuită de Lomonosov și formulată de Lavoisier).

Introducerea măsurărilor cantitative a permis descoperirea legilor combinării chimice:

- legea proporțiilor definite, Proust (1799);
- legea proporțiilor multiple, Dalton (1803);
- legea volumelor constante, Gay-Lussac (1808).

Apariția primelor legi în chimie face din aceasta o știință și deschide orizonturi noi în dezvoltarea teoretică și practică.

ABC Legea conservării masei

Experimentele efectuate de către chimiști până în secolul al XVIII-lea au urmărit cercetarea proprietăților substanțelor numai din punct de vedere calitativ.

Cunoașterea relațiilor dintre proprietățile substanțelor se bazează pe determinări cantitative.

În lucrarea „Elementele chimiei matematice", Mihail Vasilievici Lomonosov scrie: *„Cred că nu există savant care să nu-și dea seama ce număr imens de experiențe chimice au fost efectuate; ... în același timp, nici un savant nu poate să nege că aceia care au efectuat aceste experiențe nici măcar nu au*

MIHAIL VASILIEVICI LOMONOSOV (1711-1765). Savant rus. A intuit legea conservării materiei și a inițiat măsurătorile analitice cantitative prin folosirea balanței.

menționat date atât de importante și indispensabile ca măsura și greutatea".

Lomonosov intuiește în 1748 principiul conservării masei, pe care îl verifică experimental în anul 1756, dar lucrările sale au fost cunoscute abia în anul 1904.

Legea conservării masei a fost formulată în 1775 de Antoine Laurent Lavoisier astfel:

„În natură nimic nu se pierde, nimic nu se creează, ci numai se transformă."

Lavoisier a verificat experimental această lege.

ANTOINE LAURENT LAVOISIER (1743-1794). Chimist francez. A fost primul savant care a aplicat metodele cantitative în chimie și a demonstrat legea conservării masei. Lui Lavoisier, în colaborare cu alți chimiști, i se datorează nomenclatura sistematică actuală a chimiei. Lavoisier a făcut parte din comisia care a stabilit sistemul metric.

DEMONSTRAȚIE EXPERIMENTALĂ

Legea conservării masei

- Se iau două pahare Berzelius de 50 cm³. Într-unul din vase se toarnă 10–15 cm³ soluție de iodură de potasiu, iar în cel de-al doilea un volum egal de soluție de azotat de plumb.
  Se cântăresc împreună cele două pahare (fig. 1.2.a).
- Se toarnă conținutul unui pahar în celălalt (fig. 1.2.b). Are loc reacția cu formarea unui precipitat galben intens.
- Se recântăresc paharele (fig. 1.2.c).

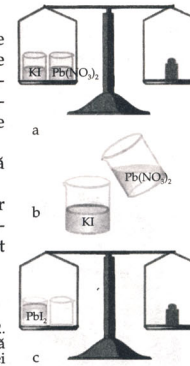


FIG. 1.2. Demonstrarea experimentală a legii conservării masei

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

1. Notează ecuația reacției chimice dintre iodura de potasiu și azotatul de plumb.

2. Explică de ce nu s-a dezechilibrat balanța după ce a avut loc reacția.

Experiențe mai simple sau mai complicate au dus la formularea legii conservării masei:

> În orice proces chimic, suma maselor substanțelor care reacționează este egală cu suma maselor substanțelor rezultate din reacție.
>
> Σ maselor reactanților = Σ maselor produșilor

ALBERT EINSTEIN (1879-1955) Fizician german. A pus bazele teoriei relativității restrânse și a teoriei relativității generalizate.

$$E = m \cdot c^2$$

Legea conservării masei nu este o lege absolută.
Se știe din fizica modernă că masa însăși nu este constantă; masa variază cu viteza. Variația masei se ia în considerare numai când viteza corpului este comparabilă cu viteza luminii.
Majoritatea reacțiilor chimice se produc cu degajare de căldură. Conform teoriei relativității restrânse, orice degajare de energie, ΔE, are loc pe seama unui deficit de masă, Δm, conform relației lui Einstein:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$$

În cazul reacțiilor nucleare, degajările de energie sunt mari, deficitul de masă este măsurabil și legea conservării masei nu se aplică.
Energia degajată în reacțiile chimice puternic exoterme are valori mult mai mici, deficitul de masă este și el foarte mic, de ordinul 10^{-9} g și nu poate fi măsurat nici cu balanțele cele mai sensibile (care au precizia de 10^{-6} g).
Se poate spune că legea conservării masei este aplicabilă proceselor chimice în limita sensibilității balanțelor.
Legea conservării masei este importantă prin consecințele ei.

Consecințele descoperirii legii conservării masei

Introducerea calculelor cantitative în cercetările chimice: • calculul coeficienților prin metoda algebrică • determinarea unei cantități de reactant sau produs de reacție folosind masele atomice	Descoperirea experimentală a legii proporțiilor definite în vederea stabilirii raportului de combinare a elementelor pentru a forma compuși.

LOUIS JOSEPH PROUST (1754–1826) Chimist francez. A cercetat raporturile de masă în care se combină elementele chimice și a descoperit legea proporțiilor definite. A creat analiza în stare uscată, a făcut distincția între oxizi și hidroxizi, a cercetat zaharurile din sucurile vegetale.

ABC Legea proporțiilor definite (constante)

J. Proust (1798) demostrează experimental existența oxidului de cupru (I), Cu_2O, pe lângă oxidul de cupru (II), CuO negru. Faptul că oxidul de cupru (II) conține o cantitate dublă de oxigen pentru aceeași cantitate de cupru, comparativ cu oxidul de cupru (I), i-a reținut atenția.
Preocuparea centrală a lui Proust avea la bază întrebarea: *combinarea a două elemente se poate face în orice proporție cantitativă*?
Numeroasele experimente pe care le efectuează îl duc la ideea că elementele se combină în proporții strict determinate pentru a forma una și aceeași substanță.

Exemple:

	Formarea apei	Formarea acidului clorhidric
Raport de combinare (mase)	$\frac{H}{O} = \frac{2}{16} = \frac{1}{8}$	$\frac{H}{Cl} = \frac{1}{35,5}$

În cazul în care masa unuia dintre elemente este în exces, raportul de combinare este totdeauna constant și, alături de substanța compusă formată rămâne o masă neconsumată din elementul aflat în exces.

Exemplu:

Dacă în loc de o parte hidrogen sunt două părți, numai una reacționează cu 35,5 părți de clor pentru a forma acidul clorhidric. Se pot combina, în general, *n*g hidrogen cu 35,5 *n*g clor pentru a rezulta 36,5 *n*g acid clorhidric. Deci, hidrogenul se combină cu clorul numai în proporțiile de masă 1:1.

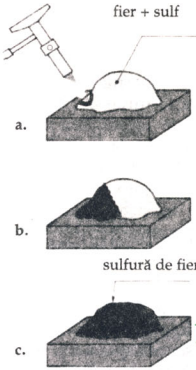


FIG. 1.3.
Reacția dintre fier și sulf (efectuată pe o cărămidă)

a. Se declanșează reacția prin încălzirea unei părți a amestecului la roșu.
b. Reacția se propagă. Amestecul devine incandescent în totalitate.
c. Se obține sulfura de fier, de culoare neagră.

DEMONSTRAȚIE EXPERIMENTALĂ

Reacția dintre fier și sulf (fig. 1.3.)

- Într-o eprubetă greu fuzibilă, se introduce un amestec constituit din 4g pilitură de fier și 2g pulbere de sulf.
- Se încălzește eprubeta până la roșu, câteva minute.
- Se lasă eprubeta să se răcească. Se sparge eprubeta și substanța rezultată se așează pe o sticlă de ceas.
- Se apropie un magnet.

Se constată că magnetul atrage pilitura de fier.

Să interpretăm această constatare pe baza ecuației chimice:

Fe	+	S	=	Fe S
56g		32g		88g
3,5g		2g		5,5g

Magnetul a atras fierul aflat în exces, ceea ce înseamnă că numai 3,5 g fier din cele 4 g reacționează cu 2 g de sulf.

Flacăra arată că sulful reacționează cu fierul.

365433

Proust a enunțat legea astfel:

Raportul maselor substanțelor care se combină este constant.

Compoziția procentuală a substanței

Compoziția unei substanțe chimice nu depinde de metoda de preparare.

Legea proporțiilor definite se utilizează pentru *stabilirea formulelor moleculare ale substanțelor chimice* (fig. 1.4).

Pentru aceasta se calculează întâi raporturile în care se găsesc între ele particulele componente (atomi, ioni ș.a.).

Formula brută

Astfel, pentru formula unei substanțe notată $X_a\ Y_b\ Z_c$ și cunoscând conținutul procentual al fiecărui component p_1, p_2, p_3, precum și masele atomice ale acestora A_x, A_y, A_z se determină raportul între numărul de particule ale moleculei care are cea mai simplă compoziție:

$$\frac{p_1}{A_x} : \frac{p_2}{A_y} : \frac{p_3}{A_z} \Rightarrow a : b : c$$

Considerându-se cel mai mic cât obținut drept unitate și împărțind la acesta, se obține raportul de combinare.

Dacă unele valori sunt fracționare, se multiplică toți termenii de același număr de ori astfel încât să se obțină numere întregi sau cât mai apropiate de ele.

Rezultatul acestor operații reprezintă *formula brută* (raportul numeric între atomi) a substanței respective.

Pentru determinarea formulei moleculare (numărul real și felul atomilor) este necesar să se cunoască masa moleculară a substanței.

Masa molară

$$\mu = d \cdot \mu_1$$

$$\mu = \frac{m}{\nu}$$

$$\mu = \frac{m V_\mu}{V}$$

$$\mu = \frac{mRT}{p \cdot V}$$

Formula moleculară

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

Un oxid al carbonului conține 27,27% carbon și 72,72% oxigen.

1. Determină formula brută și moleculară a oxidului știind că are masa molară 44 g/mol.
2. Calculează raportul de masă în care se află carbonul și oxigenul în oxid.
3. Apreciază care va fi raportul de masă al elementelor componente, dacă oxidul se obține prin două metode diferite.

REZOLVARE

1. C : $\frac{27,27}{12} = 2,2725$	:2,2725	1	$(CO_2)_n$ formula brută
O : $\frac{72,72}{16} = 4,5450$		2	

FIG. 1.4. Etapele determinării formulei moleculare

μ = masa molară
d = densitatea relativă
μ_1 = masa gazului de referință
ν = numărul de moli
V = volumul substanței gazoase
V_μ = volumul molar
R = constanta universală a gazelor
p = presiunea
T = temperatura absolută (K); $T = t + 273$

$n = \frac{M}{M_{f.b.}}$ $n = \frac{42}{42} = 1$; formula moleculară este CO_2

2. $\frac{m_C}{m_O} = \frac{12}{2 \cdot 16} = \frac{3}{8}$.

3. Raportul de masă este totdeauna același indiferent de metoda de obținere a dioxidului de carbon.

Apariția legii lui Proust a dus la consolidarea noțiunii de *echivalent chimic*.
Un număr mare de analize demostrează că, în substanțele care conțin hidrogen, acesta se găsește în cantitatea cea mai mică față de celelalte elemente.

Exemple:

a. În hidrogenul sulfurat (H_2S) raportul între masa hidrogenului și masa sulfului este de 1 g hidrogen la 16 g sulf.
b. În amoniac (NH_3) raportul este 3 g hidrogen la 14 g azot.
Aceste mase din elementele sulf și azot care s-au combinat cu 1 g de hidrogen reprezintă *echivalenții* lor *chimici*.
Unele elemente chimice nu se combină cu hidrogenul, dar se combină cu oxigenul.

Exemple:

a. În oxidul de calciu (CaO) raportul de masă este: 8 g oxigen: 20 g calciu.
b. În dioxidul de carbon (CO_2) raportul de masă este 8 g oxigen: 3 g carbon.
Din aceste exemple se desprinde concluzia că echivalentul chimic reprezintă masa dintr-un element care se combină cu 8 grame de oxigen.

Echivalentul chimic este cantitatea în grame dintr-un element care se combină cu un gram de hidrogen sau cu 8 grame oxigen, sau poate înlocui aceste cantități în combinațiile lor.

Experimental s-a demonstrat că raportul de combinare al elementelor între ele este dat de masele în care s-au combinat cu un gram hidrogen sau cu 8 grame oxigen.

Combinarea elementelor se face echivalent la echivalent.

ȘTIAȚI CĂ?

Dioxidul de carbon este un gaz incolor la temperatură și presiune normală. Are un miros înțepător și gust slab acid. CO_2 tulbură apa de var și apa de barită, formând carbonați. Cea mai mare cantitate de dioxid de carbon se utilizează în industria alimentară.
Dioxidul de carbon solid se întrebuințează în industria înghețatei, pentru conservarea cărnii, peștelui, legumelor, florilor, în timpul transportului.

Exemple:

a. În clorura de sodiu (NaCl), 23 g sodiu se combină cu 35,5 g clor.

b. În clorura de calciu ($CaCl_2$), 20 g calciu se combină cu 35,5 g clor.

Echivalentul gram (E_g) reprezintă masa de substanță exprimată în grame numeric egală cu echivalentul chimic.

Introducerea noțiunii de echivalent a permis enunțarea legii proporțiilor definite generalizată, cunoscută sub numele de *legea echivalenților* sau legea proporțiilor reciproce:

Elementele se combină în cantități proporționale cu echivalenții lor.

Exemplu: $A + B \rightarrow AB$

Dacă *m*g substanță A reacționează cu *m*g substanță B, atunci:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{\text{echiv g A}}{\text{echiv g B}}$$

Concluzie:

Raportul maselor substanțelor care se combină este egal cu raportul echivalenților lor.

Calculul echivalenților gram pentru substanțe simple și compuse este ilustrat în tabelul 1.1

Tabelul 1.1.

Calculul echivalenților gram

Substanța simplă sau compusă	Formula de calcul pentru echivalentul gram
Substanță simplă	$E_g = \frac{\text{masa atomică } (g)}{\text{valență}}$
Acid (A)	$E_{gA} = \frac{\text{masa moleculară a acidului } (g)}{\text{numărul atomilor de hidrogen ionizabili}}$ $= \frac{\text{masa moleculară a acidului } (g)}{\text{bazicitate}}$
Bază (B)	$E_{gB} = \frac{\text{masa moleculară a bazei } (g)}{\text{numărul grupărilor } -OH}$ $= \frac{\text{masa moleculară a bazei } (g)}{\text{aciditate (numărul de protoni acceptați)}}$
Sare (S)	$E_{gS} = \frac{\text{masa moleculară a sării } (g)}{\text{numărul de atomi de metal x valența metalului}}$
Substanță compusă implicată într-o reacție redox	$E_{g\,redox} = \frac{\text{masa moleculară a substanței } (g)}{\text{numărul de electroni cedați sau acceptați.}}$

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

ȘTIAȚI CĂ?
Ionul permanganat MnO_4^- este intens colorat în violet. În soluții apoase are puternic caracter oxidant.

1. Calculează echivalenții gram pentru substanțele ale căror formule sunt:

$$H_2SO_4,\ Ca(OH)_2,\ Al_2(SO_4)_3.$$

2. a. Stabilește coeficienții ecuației pentru reacția:

$$KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O + [O]$$

b. Calculează $E_{g\ redox}$ pentru $KMnO_4$.

Răspunsuri

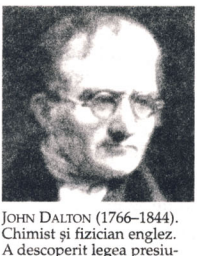
1. $E_{g\ H_2SO_4} = 49$ g; $E_{g\ Ca(OH)_2} = 37$ g; $E_{g\ Al_2(SO_4)_3} = 57$ g.

2. a. 2, 3, 1, 2, 3, 5; **b.** $E_{g\ KMnO_4} = 31{,}6$ g

ABC Legea proporțiilor multiple

Unele elemente pot forma între ele mai multe combinații. Se cunosc oxizii de cupru: Cu_2O și CuO; oxizii de azot: N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5; oxizii de hidrogen: H_2O, H_2O_2 și exemplele pot continua.

Să analizăm oxizii azotului folosindu-ne de tabelul 1.2.



JOHN DALTON (1766–1844). Chimist și fizician englez. A descoperit legea presiunilor parțiale în amestecurile de gaze perfecte (1801), legea proporțiilor multiple (1803) și legea solubilității gazelor.
În 1808 a elaborat, prima teorie atomică bazată pe aspectele cantitative ale reacțiilor chimice. A alcătuit primul tabel al maselor atomice relative ale elementelor, considerând masa atomului de hidrogen ca unitate de masă atomică. A descris fenomenul patologic denumit daltonism.

Tabelul 1.2.

Raportul de combinare azot : oxigen

Denumirea oxidului	Formula chimică	Raportul de masă N:O	Raportul maselor de oxigen în oxizi
oxid de diazot	N_2O	28 : 16 = 14 : 1 · 8	1
monoxid de azot	N_2O_2 (NO)	28 : 32 = 14 : 2 · 8	2
trioxid de diazot	N_2O_3	28 : 48 = 14 : 3 · 8	3
dioxid de azot	N_2O_4 (NO_2)	28 : 64 = 14 : 4 · 8	4
pentoxid de diazot	N_2O_5	28 : 80 = 14 : 5 · 8	5

Se observă că pentru aceeași masă de azot egală cu 14 g, masele de oxigen se află între ele într-un raport de numere întregi și mici (1 : 2 : 3 : 4 : 5).

Rezultatele multor cercetări experimentale au fost generalizate de J. Dalton, în anul 1803, an în care a formulat *legea proporțiilor multiple*.

Când aceeași masă (g) dintr-un element se combină cu mase diferite (g) din al doilea element pentru a forma mai multe combinații, între masele (g) din al doilea element există un raport de numere întregi și mici.

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

1. Alcătuiește un tabel asemănător cu tabelul 1.2. pentru a verifica legea proporțiilor multiple în cazul oxizilor hidrogenului (H_2O și H_2O_2).

2. Formulează concluzia.

ȘTIAȚI CĂ?

Apa oxigenată se găsește în cantități foarte mici în straturile foarte joase ale atmosferei și, de aceea, precipitațiile din atmosferă conțin și ele apă oxigenată (20 mg apă oxigenată la 100 kg apă de ploaie și zăpadă).

Legea proporțiilor definite și legea proporțiilor multiple l-au dus pe J. Dalton la concluzia că materia are o structură discontinuă și a formulat *teoria atomică*. Bazându-se pe faptul că hidrogenul intră în combinațiile sale în cel mai mic raport de masă față de celelalte elemente, Dalton a publicat în 1808 primul tabel de mase atomice relative, luând ca unitate masa hidrogenului. Potrivit acestei teorii, elementele se combină în raporturi bine definite, ca urmare a interacțiilor între atomi; raportul de combinare este determinat de numărul atomilor care interacționează și masele lor.

ABC Legea volumelor constante

Un pas important pentru dezvoltarea teoriei atomice a fost făcut prin lucrările lui Joseph Louis Gay-Lussac care a cercetat reacțiile gazelor și anume raportul între volumele gazelor care reacționează și care rezultă din reacție. Constatările lui Gay-Lussac sunt:

- două volume de hidrogen se combină cu un volum de oxigen pentru a forma două volume de apă;
- un volum de azot se combină cu un volum de oxigen și formează două volume de oxid de azot;
- trei volume de hidrogen se combină cu un volum de azot și formează două volume de amoniac ș.a.

JOSEPH LOUIS GAY-LUSSAC (1778-1860). Chimist și fizician francez. Este considerat creatorul analizei chimice.

Între moleculele substanțelor gazoase care reacționează se află raporturi simple. Volumul combinației rezultate este mai mic sau egal cu suma volumelor reactanților.

Gay-Lussac formulează astfel legea pe care o descoperă (1808):

La presiune constantă, volumele a două gaze care se combină pentru a forma o altă substanță gazoasă, se găsesc între ele și față de volumul combinației gazoase rezultate într-un raport de numere întregi și mici.

Exemple:

a. Sinteza acidului clorhidric

hidrogen + clor = acid clorhidric
1 vol 1 vol 2 vol

ȘTIAȚI CĂ?

Acidul clorhidric din sucul gastric transformă pepsina (o enzimă care contribuie la digestie) într-o formă activă. El distruge bacteriile de putrefacție și cele patogene care pătrund în stomac. Acidul clorhidric gazos are acțiune corosivă asupra căilor respiratorii, dar mai slabă decât clorul.

Reacția de sinteză a acidului clorhidric are loc fără contracție de volum: din două volume de substanțe simple, gazoase, se obțin tot două volume de substanță compusă

hidrogen gaz + clor gaz → acid clorhidric (gaz)

1 volum + 1 volum = 2 volume

Volumele de hidrogen și de clor se găsesc între ele precum și față de volumul de acid clorhidric rezultat în raport 1 : 1 și 1 : 2 (1 : 1 : 2).

vol. hidrogen: vol. clor: vol. acid clorhidric = 1:1:2

b. Sinteza apei

hidrogen + oxigen = apă (g)
2 vol 1 vol 2 vol

Se observă că reacția are loc cu micșorare de volum: din trei volume de substanțe simple gazoase se obțin două volume de apă în stare gazoasă:

vol hidrogen: vol oxigen: vol apă = 2:1:2

hidrogen gaz + oxigen gaz → apă gaz

2 volume + 1 volum = 2 volume

Gay-Lussac și-a imaginat că volume egale de gaze, în aceleași condiții de presiune și temperatură conțin același număr de atomi (nu se cunoștea noțiunea de moleculă), adică masele atomice ale elementelor se află în același raport ca și masele unor volume egale ale gazelor respective.

Pe baza noțiunii de atom reacțiile de sinteză din exemplele **a** și **b** se pot reprezenta astfel:

$$H + Cl = HCl$$

$$2H + O = H_2O$$

AMEDEO AVOGADRO (1776–1856). Chimist şi fizician italian. A studiat starea gazoasă a materiei şi a descoperit legea care îi poartă numele. A introdus în chimie noţiunea de moleculă şi a demonstrat că elementele în stare gazoasă au moleculele diatomice.

Ţinând seama de ipoteza de mai sus ar trebui ca în prima reacţie să se combine un volum de clor care conţine *n* atomi simpli de clor cu un volum de hidrogen care conţine *n* atomi simpli de hidrogen şi să rezulte un volum de atomi compuşi de acid clorhidric. Experimental se obţin două volume de acid clorhidric. Această constatare demonstrează că *noţiunea de atom nu este corespunzătoare când ne referim la reacţii între substanţe gazoase care formează produşi gazoşi de reacţie*.

Dovezile experimentale s-au putut interpreta admiţând că substanţele gazoase sunt formate din *molecule* (Avogadro, 1811 şi Ampere, 1814).

Moleculele substanţelor simple sunt alcătuite din atomi identici.
Moleculele substanţelor compuse conţin atomi diferiţi.

Particulele cele mai mici din care sunt alcătuite hidrogenul, oxigenul, clorul ş.a. sunt moleculele diatomice.

Ecuaţiile reacţiilor din exemplele anterioare se pot scrie:

$n\,H_2 + n\,Cl_2 = 2n\,HCl$ (1 vol, 1 vol, 2 vol)	$2n\,H_2 + n\,O_2 = 2n\,H_2O(g)$ (2 vol, 1 vol, 2 vol)
$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$ (1 vol, 1 vol, 2 vol)	$2H_2 + O_2 = 2H_2O(g)$ (2 vol, 1 vol, 2 vol)

n = numărul de molecule conţinute într-un volum dat de gaz.

Legea lui Avogadro se enunţă astfel:

Volume egale de gaze conţin un număr egal de molecule în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune.

JOSEPH LOSCHMIDT (1821-1895). Chimist şi fizician austriac. A efectuat prima determinare a numărului de particule dintr-un mol de substanţă.

Legea lui Avogadro a dus la definirea *numărului lui Avogadro*, N_A, determinat experimental de J. Loschmidt în 1865.

$$N_A = 6{,}023 \cdot 10^{23} \text{ particule/mol}$$

Cu ajutorul numărului lui Avogadro s-a definit noţiunea de mol.

Molul reprezintă o cantitate de substanţă care conţine N_A unităţi structurale: molecule, atomi, ioni, electroni.

Astfel, în a doua jumătate a secolului al XIX-lea s-a fundamentat teoria atomo-moleculară.

ABC REACȚIA CHIMICĂ — FENOMEN CHIMIC

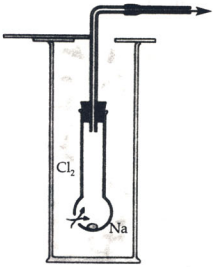


FIG. 1.5. Balonul cu fundul rotund are un oficiu prin care pătrunde clorul din cilindru; acesta reacționează cu sodiu formând clorura de sodiu

Reacțiile chimice sunt transformările substanțelor în urma cărora se formează substanțe noi, cu proprietăți diferite de ale substanțelor inițiale, ca urmare a unor schimbări produse în compoziția lor chimică.

De exemplu, sodiul și clorul sunt două substanțe simple foarte periculoase pentru organism. Supuse unei reacții chimice, se obține o substanță nouă, clorura de sodiu (fig. 1.5.), o substanță inofensivă și utilă.

Marea diversitate a reacțiilor chimice se datorează reactivității chimice a atomilor, ionilor și moleculelor, reactivitate care se manifestă prin capacitatea acestor particule de a interacționa chimic.

Reacțiile din chimia anorganică ar putea fi clasificate având în vedere două criterii: criteriul chimic și criteriul fizic.

Criteriul chimic ține seama de transformările atomilor, ionilor sau moleculelor care au loc fie fără variația numărului de oxidare, fie cu variația acestuia.

- **Reacții**
  - cu modificarea numărului de oxidare (cu transfer de electroni)
    - reacții
      - de combinare
      - de descompunere
      - de înlocuire
      - de dublu schimb
      - de dublu schimb cu formare de combinații complexe
  - fără modificarea numărului de oxidare
    - reacții
      - de combinare
      - de descompunere
      - ionice
        - cu transfer de protoni
        - cu formare de compuși greu solubili
        - cu formare de combinații complexe

Criteriul fizic ține seama de mediul de reacție, viteza de reacție, efectele termice care însoțesc reacțiile chimice ș.a.

- **Reacții**
  - omogene și eterogene
  - rapide și lente
  - exoterme și endoterme

În capitolele 2, 3 și 4 vei studia o parte din aceste tipuri de reacții.

EVALUARE

Pregătește proba de evaluare

TEMA: **Legile chimiei. Reacția chimică — fenomen chimic.**

Ce trebuie să înveți?

- Legea conservării masei
- Legea proporțiilor definite
- Legea proporțiilor multiple
- Legea volumelor constante
- Reacția chimică; clasificarea reacțiilor chimice.

Ce competențe trebuie să ai?

- Să aplici algoritmii specifici în rezolvarea unor probleme cantitative folosind legile chimiei.
- Să clasifici reacțiile chimice după diferite criterii.

Proba de autoevaluare

40 minute

1. Scrie răspunsul din paranteză care completează corect fiecare dintre afirmațiile următoare:

a. Suma maselor reactanților este ..... suma maselor produșilor de reacție (mai mică decât/egală cu/mai mare decât).

b. Echivalentul gram al $Ca_3(PO_4)_2$ este ..... g (103,33/51,66).

c. Echivalentul gram reprezintă cantitatea dintr-o substanță, exprimată în grame, care se combină sau înlocuiește 1g de hidrogen sau ..... (16 g oxigen/8 g oxigen). **30 p.**

2. Varul stins se obține prin calcinarea pietrei de var. Se supune calcinării o tonă piatră de var de puritate 80%, (impuritățile nu se descompun la temperatură). Presupunând că 600 kg carbonat de calciu se transformă în var se cere:

a. Scrie ecuația reacției chimice care a avut loc prin calcinare.

b. Determină prin calcul:

- compoziția procentuală (% de masă) a amestecului solid rezultat;
- volumul de CO_2 (m^3) la 27^0C și 4 atm. **20 p.**

3. Fierul reacționează cu sulful pentru a forma sulfura de fier (II). Din reacția a 75 g fier cu 35 g S rezultă un reziduu în care FeS reprezintă 60%.

Calculează procentul de fier care a reacționat. **20 p.**

4. Verifică legea proporțiilor multiple în cazul oxizilor de cupru, completând căsuțele libere din tabel:

EVALUARE

Formula chimică	Denumirea oxidului	Raportul de masă Cu:O	Raportul maselor de cupru în oxizi
Cu_2O			
CuO			

10 p.

5. Un oxid metalic conține 53% metal. Determină echivalentul metalului. **10 p.**

Corectarea probei de autoevaluare

1. **a.** egală cu; **b.** 51,66 g

2. **a.** $\underset{1\ kmol}{\overset{6\ kmoli}{CaCO_3}} \xrightarrow{t^o} \underset{1\ kmol}{\overset{y}{CaO}} + \underset{1\ kmol}{\overset{z}{CO_2}}$

b. 100 kg calcar . . . . . 80 kg $CaCO_3$

1000 kg $\longrightarrow$ x $\quad x = 800$ kg $CaCO_3$

m_{CaCO_3} care se descompune = 600 kg $\Rightarrow$ 6kmoli

y= 6 kmoli CaO $\Rightarrow m_{CaO}$ = 6 kmoli·56 kg/kmol = 336 kg

Amestecul solid rezultat conține:

$CaCO_3$ nereacționat 200 kg

CaO rezultat 336 kg

impurități (1000–800) kg = 200 kg

736 kg amestec. . . 200 kg $CaCO_3$. . . 336 kg CaO. . . 200 kg impurități

100 $\longrightarrow$ a $\longrightarrow$ b $\longrightarrow$ c

a = 27,1739%

b = 45,6521%

c = 27,1739%

z = 6kmoli CO_2 (c.n.)

$pV = \nu RT$; $V = \frac{\nu RT}{p} \Rightarrow V_{CO_2}$ = 369 000 L = 36,9 m^3

3. Fe + S = FeS

$\frac{m_{Fe}}{m_S} = \frac{56}{32}$ = 1,75 conform ecuației

Din datele problemei $\frac{m_{Fe}}{m_S} = \frac{75}{35}$ = 2,1428; Fe este în exces.

100 g solid . . . . . 60 g FeS

110 g $\longrightarrow$ a

a = 66 g FeS $\Rightarrow \nu$ = 0,75 moli

$\underset{1\ mol}{\overset{b}{Fe}} + S = \underset{1\ mol}{\overset{0,75\ moli}{FeS}}$

$\frac{b}{1} = \frac{0,75}{1} \Rightarrow$ b = 0,75 moli Fe reacționează, adică 42 g.

EVALUARE

75 g Fe . . . . . 42 g Fe reacționează
100 g ⟶ x $x = 56\%$

4.

Formula chimică	Denumirea oxidului	Raportul de masă Cu:O	Raportul maselor de cupru în oxizi
Cu_2O	oxid de cupru (I)	$\frac{m_{Cu}}{m_O} = \frac{2 \cdot 64}{16}$	$\frac{m_{Cu} \text{ din } Cu_2O}{m_{Cu} \text{ din } CuO} = \frac{2 \cdot 64}{64} = \frac{2}{1}$
CuO	oxid de cupru (II)	$\frac{m_{Cu}}{m_O} = \frac{64}{16}$	

Pentru o aceeași masă de oxigen egală cu 16 g, oxizii de cupru conțin mase diferite de cupru.

5. Oxidul metalic conține: 53% metal și 47% oxigen.
Aplicăm legea echivalenților știind că echivalentul oxigenului este 8.

$$\frac{E_{metal}}{8} = \frac{53}{47} \Rightarrow E_{metal} = 9$$

APLICAȚII

154.

1 Una dintre metodele de preparare a oxigenului în laborator are la bază reacția de descompunere termică a cloratului de potasiu, a cărei ecuație este:

$$2KClO_3 \xrightarrow[MnO_2]{205^0C} 2KCl + 3O_2$$

Se descompun termic 2g $KClO_3$ de puritate 95%. Randamentul reacției este de 80%.

1.2 Calculează compoziția în procente de masă a amestecului solid rezultat.

1.3 Determină volumul de oxigen (litri) obținut la 205^{0}C și 1 atm.

2 Pentru stabilirea echivalentului unui metal s-au tratat 8,2705 g din bromura sa cu azotat de argint. Au rezultat 13,066 g bromură de argint.
Calculează echivalentul metalului, cunoscând că echivalentul bromului este egal cu 80.

3 Acidul clorhidric reacționează cu hidroxidul de sodiu și formează clorură de sodiu și apă.
Se folosesc o soluție care conține 7,3 g HCl și 12,5 g NaOH solid. Determină prin calcul care dintre aceste substanțe este în exces și în ce cantitate.

4 Într-un laborator se efectuează reacția de precipitare a ionilor Ba^{2+} prin reacția dintre azotatul de bariu și sulfatul de aluminiu.

APLICAȚII Calculează masa (g) de precipitat depusă dacă se consumă 5 cm^3 soluție de $Al_2(SO_4)_3$ 0,5 M și 5 cm^3 soluție 2 M de $Ba(NO_3)_2$.

5 Calciul reacționează cu oxigenul și formează oxidul de calciu. Compoziția procentuală a oxidului de calciu este: 71,4285% Ca și 28,5714% O.
Determină echivalentul calciului.

6 O cantitate egală cu 8 g dintr-o substanță X reacționează cu o masă necunoscută de substanță Y:

$$X + Y \rightarrow A + B$$

Calculează, aplicând legea conservării masei, masa (g) de substanță Y știind că din reacție rezultă 14,8 g substanță A și 0,4 g substanță B.

7 Se dau formulele unor substanțe cu importanță practică.

7.1 Completează căsuțele libere din tabel.

Formula chimică	Denumirea substanței	Ecuația reacției chimice de obținere	Utilizările substanței
HCl			
CaO			

7.2 Numește legea cu ajutorul căreia ai scris ecuațiile reacțiilor chimice.

8 Varul nestins (CaO) se obține prin descompunerea termică a pietrei de var.

8.1 Scrie ecuația reacției.

8.2 Calculează cantitatea (kmoli) de gaz care se degajă presupunând că se obțin 224 kg var nestins.

8.3 Determină prin calcul puritatea pietrei de var dacă în cuptor se introduc 500 kg piatră de var.

9 O carbură conține 25% carbon și restul metal (M).

9.1 Calculează echivalentul metalului cunoscând că echivalentul carbonului este egal cu 3.

9.2 Determină valența metalului știind că are masa atomică 27.

9.3 Scrie formula moleculară a carburii.

10 Determină rapoartele de masă H : O și H : S în compușii: apă oxigenată (H_2O_2) și acid sulfhidric (H_2S).

11.1 Completează căsuțele libere din tabel aplicând legea volumelor constante.

APLICAȚII

Ecuația reacției	Raportul volumetric		
	al reactanților	al produșilor	dintre reactanți și produși
$H_2 + Cl_2 = 2HCl$			
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$			
$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$			
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ (g)			

11.2 Enunță concluzia pe care o desprinzi cu privire la variația de volum pentru reacțiile între gaze.

12* Acidul fosforic servește la fabricarea fosfaților, a glicerofosfaților, ca stabilizatori ai apei oxigenate, la prepararea limonadei. Se mai utilizează la fabricarea chitului de porțelan, în industria textilă și la obținerea plombelor. El este o componentă indispensabilă oricărei celule vii, animale sau vegetale.
Se amestecă 100 cm^3 soluție (I) 25% H_3PO_4 având $\rho = 1{,}15\ g/cm^3$ cu 500 cm^3 soluție (II) 1M H_3PO_4 și cu 400 cm^3 soluție (III) 1N H_3PO_4.
Determină prin calcul concentrația molară și normală a soluției obținută prin amestecarea celor trei soluții.

13* Azotatul de calciu, numit în trecut Salpetru de Norvegia, își găsește o largă întrebuințare în domeniul îngrășămintelor minerale cu azot și se folosește cu succes la toate culturile și pe toate solurile.
Una dintre metodele de obținere a azotatului de calciu constă în neutralizarea acidului azotic, diluat 45% folosind carbonat de calciu:

$$2HNO_3 + CaCO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

13.1 Calculează masa de piatră de var (tone) cu puritatea 90% necesară pentru a obține 1,64 t $Ca(NO_3)_2$.

13.2 Determină concentrația molară și concentrația normală a unei soluții care conține 4,1 kg $Ca(NO_3)_2$ în 250 L soluție.

---

*Problemele notate cu * se adresează elevilor care doresc să știe mai mult despre modalitățile de exprimare a concentrației soluțiilor. Concentrația normală sau normalitatea reprezintă numărul de echivalenți gram de solut dizolvat într-un litru de soluție.*

$$N = \frac{nr.\ Eg}{V_s\ (L)};\quad nr.\ Eg = \frac{masa\ de\ substanță\ dizolvată}{Eg}$$

TEST

1. Scrie răspunsul din paranteză care completează corect fiecare dintre afirmațiile următoare:

a. Într-o reacție chimică suma maselor particulelor din reactanți este ..... suma maselor particulelor din produși (diferit de/egal cu).

b. O substanță este formată totdeauna din aceleași elemente combinate într-un raport de ..... bine definit și constant (masă/volum).

c. Elementele se combină sau se înlocuiesc în cantități proporționale cu ..... lor (masele/echivalenții).

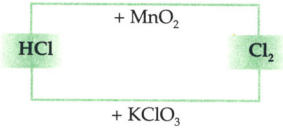
d. Între volumele gazelor reactante și volumele gazelor rezultate din reacție se stabilește un raport de numere întregi și ..... (mari/oarecare/mici).

2. a. Înscrie în spațiul liber din fața numerelor de ordine ale formulelor reactanților din coloana A, literele care corespund formulelor produșilor de reacție din coloana B (o literă se poate folosi o dată, de mai multe ori sau niciodată):

A	B
... 1. $Na + H_2O$	a. $KCl + MnCl_2 + H_2O + Cl_2$
... 2. $KMnO_4 + HCl$	c. $KOH + MnO_2 + H_2O + Cl_2$
... 3. $Cl_2 + H_2O$	d. $NaOH$
	f. $NaOH + H_2$
	e. $KCl + MnO_2 + H_2O + Cl_2$
	b. $HCl + HClO$
	g. $HCl + H_2 + O_2$

b. Scrie ecuațiile reacțiilor potrivit asocierii făcute.

3. Schema redă metode de obținere a clorului în laborator.



3.1. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice folosind legea conservării masei.

3.2. Exprimă cantitățile de acid clorhidric și de clor, în kg și kmoli, pentru fiecare caz în parte.

4. Un aliaj al magneziului cu aluminiul este supus următoarelor transformări:

A. 200 g aliaj se tratează cu o soluție de acid sulfuric; se degajă 8,75 moli H_2.

B. 200 g aliaj se oxidează obținându-se 6,25 moli oxizi.

TEST

4.1. Scrie ecuaţiile celor patru reacţii chimice.

4.2. Calculează raportul molar Mg:Al din aliaj.

4.3. Determină prin calcul cantitatea (moli) de H_2SO_4 consumat.

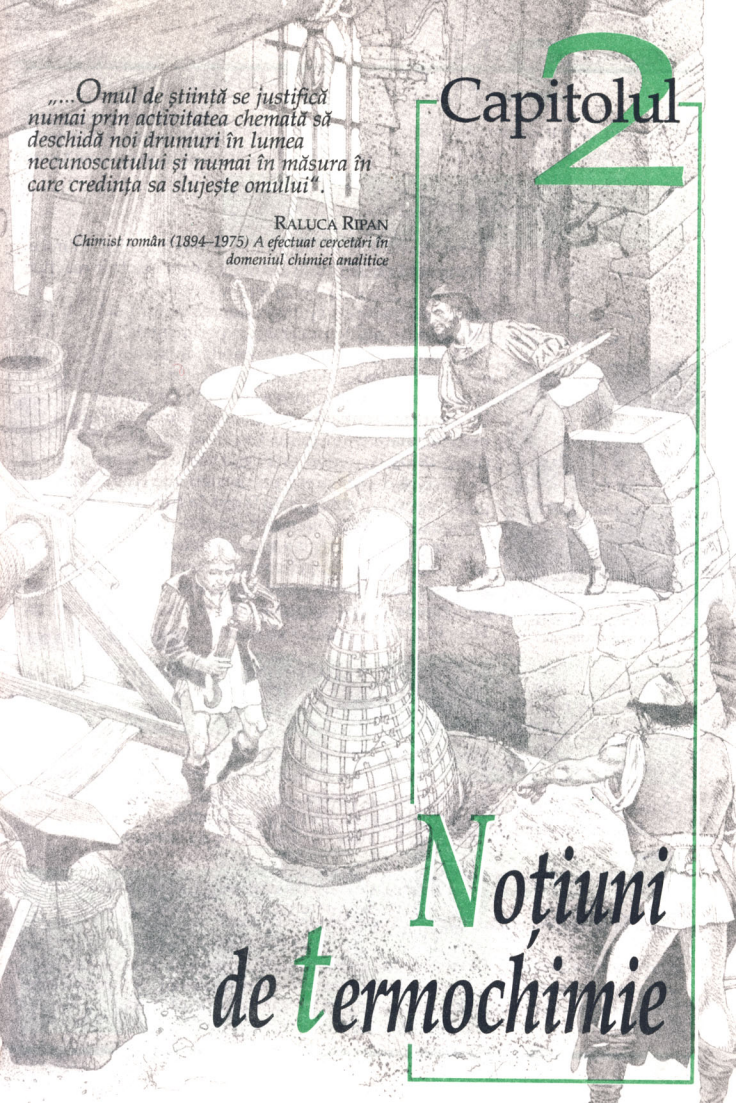
4.4. Calculează compoziţia procentuală a aliajului (mase): magneziu,aluminiu, impurităţi.

4.5. Exprimă raportul oxizilor $MgO:Al_2O_3$ (mase).

5. Compoziţia unei substanţe este 54,0540% Ca, 43,2432% oxigen şi 2,7027% hidrogen (procente de masă).

5.1. Stabileşte prin calcul formula brută şi formula moleculară a substanţei ştiind că are masa moleculară egală cu 74.

5.2. Determină raportul Ca:O:H (mase).



Capitolul 2

„...Omul de știință se justifică numai prin activitatea chemată să deschidă noi drumuri în lumea necunoscutului și numai în măsura în care credința sa slujește omului".

RALUCA RIPAN
Chimist român (1894–1975) A efectuat cercetări în domeniul chimiei analitice

Noțiuni de termochimie

CAPITOLUL 2 NOȚIUNI DE TERMOCHIMIE

... orice acțiune chimică este însoțită de un efect termic".

SIR WILLIAM THOMSON, LORD KELVIN

ABC INTRODUCERE

Termochimia este un capitol al termodinamicii chimice; ea studiază schimburile energetice care însoțesc reacțiile chimice.

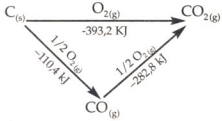
Măsurarea căldurii și determinarea naturii sale au format obiectul multor încercări experimentale.

Căldura este o mărime măsurabilă; în secolul al XIX-lea s-a constituit și s-a dezvoltat *calorimetria*, ramură a fizicii care se ocupă cu măsurarea cantității de căldură.

Un moment esențial în dezvoltarea chimiei este opera experimentală a chimistului rus Hermann Heinrich Hess (1802–1850). Hess pornește de la ideile lui Lomonosov și încearcă să demonstreze prin experiențe chimice principiul conservării energiei. O formă în care se manifestă și devine măsurabilă energia în reacțiile chimice este *căldura*; prin urmare, pentru a supune determinărilor cantitative schimburile energetice intervenite în cursul unei reacții chimice, trebuia pornit de la efectul termic al reacției. Numeroasele experimente efectuate l-au dus pe Hess la concluzia că

Arderea cărbunelui în aer este o reacție exotermă

o reacție care se produce într-o singură etapă sau în mai multe etape este însoțită de același efect termic *(legea lui Hess)*.



LEGEA LUI HESS

Hess a înțeles importanța legii stabilite și a arătat în amănunt cum poate fi folosită legea pentru calculul indirect al căldurilor de reacție, chiar al reacțiilor care nu puteau fi efectuate sau urmărite experimental.

Din legea lui Hess decurg o serie de *consecințe*:

- cantitatea de căldură care se produce într-o reacție este dată de diferența dintre energia produșilor și energia reactanților;
- dintre doi sau mai mulți compuși ai aceloraşi elemente se va forma, cel mai probabil, compusul care degajă cea mai mare cantitate de căldură.

CĂLDURA DE REACȚIE

Noțiunile pe care le utilizează termochimia, precum și legile acesteia au la bază *principiul I al termodinamicii*:

Variația energiei interne este egală cu suma energiilor primite sau cedate de sistem sub formă de lucru mecanic sau de căldură.

Căldura este fie absorbită, fie degajată în cursul celor mai multe reacții chimice.

Temperatura corpului uman este în general de 36,5° C, deoarece multe dintre reacțiile chimice, cum ar fi oxidarea metabolică a „zahărului" la dioxid de carbon și apă produce căldură, care menține corpul cald.

O bucată de gheață se topește când este ținută în mână, deoarece absoarbe căldură.

Varul nestins se obține din piatra de var încălzită la 900 – 1000° C în cuptorul de var (fig. 2.1).

Căldura este o formă de energie care se transferă de la un corp mai cald la unul mai rece. Măsurând temperatura unui corp, se poate determina dacă s-a cedat sau s-a absorbit căldură. De exemplu, dacă se toarnă ceai fierbinte într-o ceașcă, ceaiul devine mai rece, iar ceașca se va încălzi.

Căldura se măsoară în calorii (cal); caloria este o unitate de măsură tolerată a cantității de căldură și depinde de masa de substanță.

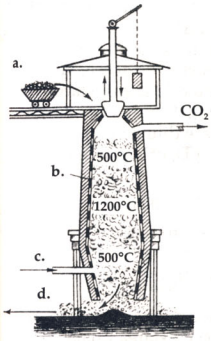


FIG. 2.1. Obținerea varului nestins în cuptorul de var
a. piatră de var și cărbuni
b. căptușeală de cărămidă refractată
c. aer
d. var

Caloria corespunde cantității de căldură necesară creșterii temperaturii unui gram de apă pură cu un grad, de la 14,5°C la 15,5°C, printr-o încălzire izobară* (1 atm).

* Izobar - la presiune constantă

Este preferabil să se utilizeze în locul caloriei, joule-ul (J) în conformitate cu Sistemul Internațional de Unități.

1 calorie „termochimică" 1 cal_{th} = 4,184 J

Termochimia studiază relațiile dintre căldură și alte forme de energie.

Reacțiile chimice se reprezintă în termochimie prin *ecuații termochimice*, în care la bilanțul de masă reprezentat prin ecuația chimică, se adaugă și bilanțul energetic, sub formă de căldură de reacție.

Căldura de reacție reprezintă căldura absorbită sau degajată în cursul unei reacții chimice; ea se raportează la un mol și se exprimă în cal/mol, kcal/mol și kJ/mol.

$T, V = \text{const} \Rightarrow Q = \Delta U$

$T, p = \text{const} \Rightarrow Q = \Delta H$

Căldura de reacție depinde de condițiile de temperatură și presiune în care se desfășoară reacțiile. Dacă reacțiile au loc la temperatură și la volum constant (*reacții izoterme și izocore*), căldura de reacție poartă numele de *energie internă*, și se notează cu ΔU.

Dacă reacțiile se petrec la temperatură și la presiune constantă (*reacții izoterme și izobare*), căldura de reacție este numită *entalpie de reacție*, notată cu ΔH.

Căldura de reacție depinde de natura și de starea în care se află reactanții și produșii de reacție; de aceea, la scrierea ecuațiilor termochimice, trebuie notată și starea de agregare a substanțelor: solidă (s), lichidă (l), sau gazoasă (g), iar pentru soluțiile apoase diluate (aq).

Pentru o reacție $a\,A + b\,B = c\,C + d\,D$, căldura de reacție este:

$$\Delta H = c\,H_C + d\,H_D - (a\,H_A + b\,H_B)$$

sau, în general: $R \rightarrow P$ (reactanți $\rightarrow$ produși)

$$\boxed{\Delta H = \Sigma \nu_P\,H_P - \Sigma \nu_R\,H_R\,.}$$

Direct se pot măsura variațiile de entalpie, deoarece ΔH depinde numai de starea inițială și de starea finală.

ABC Reacții exoterme și reacții endoterme

Reacțiile chimice au loc, în general, cu degajare sau cu absorbție de căldură; acest fapt arată că se schimbă conținutul de energie al reactanților și al produșilor în cursul reacției.

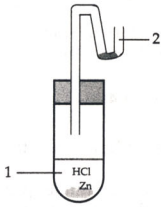


FIG. 2.2. Reacția zincului cu acidul clorhidric este exotermă.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Reacția zincului cu acidul clorhidric

1. În eprubeta 1 (fig. 2.2.) introdu o granulă de zinc și 2–3 cm^3 soluție de acid clorhidric și acoperă imediat gura eprubetei cu dopul prevăzut cu tubul 2, în care se află un cm^3 apă colorată.

2. Notează observațiile referitoare la:
   a. temperatura inițială și finală a conținutului eprubetei 1;

b. poziția lichidului colorat din tubul 2, inițial și pe parcursul reacției.

3. Scrie ecuația reacției chimice.

Reacția dintre zinc și acidul clorhidric este o reacție care s-a produs la presiune constantă cu degajare de căldură (eprubeta 1 s-a încălzit) și cu variație de volum (s-a degajat hidrogen, care a deplasat lichidul colorat, adică s-a efectuat un „lucru mecanic de volum").

Majoritatea reacțiilor chimice au loc cu variație de volum. Pentru a determina conținutul total de energie (E), este necesar să se adauge la energia internă de reacție (U), energia potențială (E_{pot}) și energia cinetică (E_{cin}):

$$E = U + E_{pot} + E_{cin}$$

Energia internă U este suma energiei de translație, vibrații și rotație.

O mărime utilizată în termochimie este entalpia (H).

$$H = U + pV; \quad pV = \text{lucrul de volum}$$

Variația de entalpie, ΔH, corespunzătoare unei reacții la presiune constantă este $\Delta H = Q_p$.

Ecuația reacției chimice studiate este:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

Reacția a avut loc cu degajare de căldură și este numită *reacție exotermă*. Entalpia sistemului scade; acest fapt se reprezintă în mod convențional prin semnul minus.

Ecuația termochimică este:

$$Zn_{(s)} + 2HCl_{(aq)} = ZnCl_{2(aq)} + H_{2(g)}\uparrow \qquad \Delta H < 0 \text{ sau:}$$

$$Zn_{(s)} + 2HCl_{(aq)} = ZnCl_{2(aq)} + H_{2(g)}\uparrow + Q$$

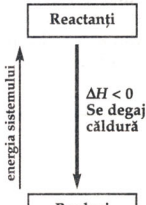


FIG. 2.3. Variația entalpiei într-o reacție exotermă

$$\Sigma \nu_R H_R > \Sigma \nu_P H_P$$

Concluzie

Conținutul energetic al reactanților este mai mare decât al produșilor de reacție (fig. 2.3.); energia suplimentară s-a degajat sub formă de căldură (entalpie) de reacție. *Reacția* este *exotermă*; entalpia sistemului scade, adică:

$$\Delta H = \Sigma \nu_P H_P - \Sigma \nu_R H_R < 0$$

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Descompunerea carbonatului bazic de cupru

1. Într-o capsulă de porțelan introdu o spatulă de carbonat bazic de cupru (fig. 2.4.). Notează culoarea acestei sări.

2. Încălzește conținutul capsulei așezând-o pe un triunghi cu șamotă fixat pe un trepied deasupra unei surse

de căldură (bec de gaz, spirtieră). Notează modificarea de culoare care a avut loc.

3. Scrie ecuația termochimică.

Carbonatul bazic de cupru este de culoare verde; prin încălzire, el s-a descompus în oxid de cupru (II), care se prezintă ca o pulbere neagră, amorfă.

Ecuația chimică, simplificată, este:

$$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \overset{t^\circ}{=} 2CuO + CO_2\uparrow + H_2O$$

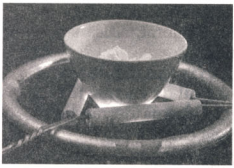


FIG. 2.4. Descompunerea termică a carbonatului bazic de cupru este endotermă

Ecuația termochimică, ținând seama de faptul că pentru a se descompune, s-a furnizat căldură carbonatului bazic de cupru, este:

$$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_{2\,(s)} + Q = 2CuO_{(s)} + CO_{2(g)}\uparrow + H_2O_{(g)}\uparrow$$

sau:

$$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_{2(s)} = 2CuO_{(s)} + 2CO_{2(g)}\uparrow + H_2O_{(g)}\uparrow \quad \Delta H > 0$$

Concluzie

Conținutul energetic al reactanților este mai mic decât al produșilor de reacție (fig. 2.5.). Pentru ca reacția să aibă loc este necesar un surplus de energie din afară. *Reacția* este *endotermă*; entalpia sistemului crește, adică:

$$\Delta H = \Sigma \nu_P H_P - \Sigma \nu_R H_R > 0$$

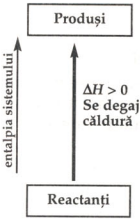


FIG. 2.5. Variația entalpiei într-o reacție endotermă

$\Sigma \nu_R H_R < \Sigma \nu_P H_P$

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

1. Notează ecuațiile termochimice corespunzătoare următoarelor reacții:

a. arderea cărbunelui (carbonului)
b. descompunerea carbonatului de calciu
c. arderea magneziului în oxigenul din aer
d. reacția sodiului cu apa

2. Fie următoarele ecuații termochimice:

a. $H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(l) \qquad \Delta H = -285{,}84$ kJ

b. $N_2(g) + O_2(g) + 180{,}5$ kJ $= 2NO\,(g)$

Precizează care dintre reacțiile de mai sus este exotermă și care este endotermă.

Calculele termochimice se fac în *stare standard*, referitor la un *mol de substanță*, la 25° C și 1 atmosferă, pentru ca efectele termice ale diferitelor reacții să fie comparabile. Entalpia de reacție standard se notează $\Delta H°$.

Căldura (entalpia sau conținutul caloric) are denumiri speciale, în funcție de reacția pe care o însoțește: căldură de formare, căldură de ardere, căldură de neutralizare ș.a.

Căldura de formare standard

Căldura de formare a elementelor în starea lor standard este convențional egală cu zero.

Pentru un mol de substanță, în condiții standard, se determină *entalpia molară de formare standard, notată cu* ΔH_f°. Căldura de formare reprezintă efectul termic asociat formării unui mol dintr-o combinație, din elemente în stare standard.

Dacă o substanță elementară se prezintă în mai multe forme, căldura standard de formare se atribuie formei mai stabile.

Exemple:

$$\Delta H_f^\circ O_2 = 0; \quad \Delta H_f^\circ O_3 = 142{,}12 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ C_{(grafit)} = 0; \quad \Delta H_f^\circ C_{(diamant)} = 2{,}09 \text{ kJ/mol}.$$

În calculele termochimice, substanțele elementare se iau în starea lor stabilă în condiții standard, pentru care $\Delta H_f^\circ = 0$.

Exemplu

Entalpia de formare standard a dioxidului de carbon din substanțele elementare în stare standard este:

$$C_{(s)grafit} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad \Delta H_f^\circ = -393{,}2 \text{ kJ/mol}$$

Valoarea entalpiei de formare reprezintă conținutul caloric al substanței respective.

Substanțele care au entalpii de formare pozitive sunt de obicei mai puțin stabile și au o tendință de a reacționa mai mare decât acelea care au entalpii de formare negative.

Când se lucrează cu entalpii de formare trebuie specificată starea fizică a reactanților și a produșilor, deoarece ΔH_f° depinde de aceasta.

Exemplu:

$$\Delta H_f^\circ H_2O_{(g)} = -241{,}84 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ H_2O\ (l) = -285{,}84 \text{ kJ/mol}$$

ȘTIAȚI CĂ?

Ozonul este un gaz cu miros caracteristic (*ozein* = a mirosi). Se folosește ca dezinfectant, la purificarea aerului, apei alimentare, la finisarea și albirea fibrelor textile, animale, vegetale și artificiale, la decolorarea pastei de hârtie, de amidon, de zahăr. Distrugerea insectelor, tratarea bolilor tutunului, fermentarea gunoiului, îmbătrânirea vinului, alcoolului, coniacului se fac folosind ozon.

Valorile experimentale ale entalpiei de formare din elemente, în condiții standard, sunt date într-o lucrare de referință publicată de Biroul național de standarde al Statelor Unite. Aceste valori pot fi comparate între ele pentru a obține variația de entalpie în orice reacție la care partcipă compusii respectivi ca reactanți sau ca produși (Anexa 1).

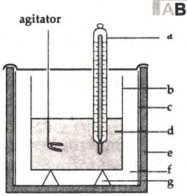


FIG. 2.6. Schema unui calorimetru pentru determinarea căldurii de reacție.
a. termometru
b. vas calorimetric
c. vas exterior
d. lichid
e. vată de sticlă
f. aer
g. suport izolare

ABC Căldura de ardere

Cantitatea de căldură degajată la arderea totală a unui mol de substanță transpusă în condiții standard reprezintă *căldura molară de ardere standard*, ΔH_a°.

Căldura de ardere sau de combustie servește în calcule termochimice pentru determinarea căldurilor de formare sau de reacție. Căldura de ardere se determină cu o bună precizie și relativ ușor, folosindu-se calorimetrele (fig. 2.6.).

B Energia de legătură

Admițând că legăturile din același compus nu se influențează reciproc, se poate atribui fiecărei legături o anumită energie, numită *energie de legătură* (Anexa 2), notată E_l
Energia de legătură este o măsură a tăriei legăturii dintre atomii care compun substanța; cu cât separarea elementelor pe scara electronegativității este mai mare, cu atât legătura este mai puternică. Energia de legătură poate fi calculată dacă se cunoaște căldura de atomizare a combinației respective.
Energia de legătură se exprimă în kJ/mol.
Căldura de atomizare reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru a desface combinația în atomi liberi, în stare de gaz ideal, când aceștia nu interacționează.
Căldura de atomizare este egală și de semn contrar cu entalpia de formare a substanței (din atomi liberi).
Căldura de formare a unui compus din elementele componente constituie o măsură a diferenței dintre energia legăturilor din compus și energia legăturilor din substanțele elementare.

ABC Importanța biologică a fenomenelor termochimice

Organismul animal are nevoie de energie calorică pentru a se întreține. Această energie o produce singur în transformările chimice la care sunt supuse alimentele ingerate. Transformările alimentelor sunt în general oxidări,

produșii finali de reacție fiind dioxidul de cabon și apa. Uneori procesul de oxidare este limitat și rezultă substanțe care se elimină din organism ca produși ai dezasimilației.

Cunoscând căldura de formare a diferitelor substanțe utilizate ca hrană și căldura produșilor dezasimilației se poate calcula valoarea energetică pe care o au alimentele (tabelul 2.1.) și rația minimă pentru oameni și animale.

Tabelul 2.1.

Valoarea energetică a unor alimente comune

Alimentul	Valoarea energetică	
	kJ/g	kcal/g
Unt	30,41	7,4
Alune	23,64	5,7
Brânză cedar	16,82	4,06
Zahăr	16,80	3,94
Orez	15,36	3,61
Carne de vacă (crudă)	11,07	2,66
Pâine albă	9,91	2,33
Carne de pui (crudă)	9,54	2,30
Înghețată	6,98	1,66
Ouă	6,12	1,47
Roșii crude	3,69	0,86
Fileu de pește alb	3,22	0,76
Mere	1,96	0,46
Portocale	1,50	0,35
Bere	1,29	0,31
Varză verde crudă	0,92	0,22

Un om cu o masă corporală mijlocie trebuie să dispună zilnic de o căldură de ardere de circa 3000 kcal; 90% din această căldură provine din digestie și metabolismul alimentar.

Grăsimile și glucidele sunt principalele surse de energie. Grăsimea pură produce 9,1 kcal/g, iar dintre glucide, zahărul produce 4 kcal/g (fig. 2.8.)

	kJ/g	kcal/g
Grăsimi	38	9,1
Alcool	29	6,9
Proteine	17	4,1
Hidrați de carbon (zaharide, glucide)	16	3,8

FIG. 2.8. Valoarea energetică a alimentelor

Proteinele, alt aliment de bază, sunt necesare mai ales pentru creșterea și regenerarea țesuturilor. Un adult trebuie să consume zilnic 50 g proteine, dar consumul este, de obicei, dublu (100 g). Deci, cele 3000 kcal/zi provin din proteine (400 kcal) și restul din grăsimi și glucide. Această energie este folosită pentru executarea mișcărilor fizice (fig. 2.9.) și pentru menținerea constantă a temperaturii corpului.

	kJ/g	kcal/g
Alergat	40	9,6
Mers	16	3,8
Stat în picioare	10	2,5
Stat pe scaun	6	1,5

FIG. 2.9. Valoarea energiei consumate pentru activități comune

100 g pâine albă conține circa 50 g hidrați de carbon, 8 g proteine, 2 g grăsime și 39 g de apă (fig. 2.10.)
Pâinea intermediară și pâinea neagră conțin o cantitate mai mică de hidrați de carbon, dar conțin proteine și apă în cantități mai mari.
În organismele vii pot avea loc și alte fenomene de oxidare nedorite, exoterme, care favorizează întreținerea vieții unor microbi. De aceea, creșterea excesivă a temperaturii corpului este un semnal de îmbolnăvire.

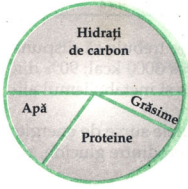


FIG. 2.10. Compoziția pâinii albe

EVALUARE

Pregătește proba de evaluare

TEMA: **Noțiuni de termochimie**

Ce trebuie să înveți?

Noțiuni cheie

- Reacție exotermă
- Reacție endotermă
- Ecuație termochimică
- Energie de legătură
- Căldură de reacție: căldură de formare standard, căldură de ardere

Ce competențe trebuie să ai?

- Să clasifici reacțiile chimice din punct de vedere al efectelor termice
- Să efectuezi experimente referitoare la reacții exoterme și endoterme
- Să explici schimburile energetice care însoțesc o reacție chimică

Proba de autoevaluare

30 minute

I. Încercuiește dintre variantele date pe aceea pe care o consideri corectă:

1. Care dintre ecuațiile chimice definește o ecuație termochimică?

a. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$
b. $2H_2 + O_2 = 2H_2O + Q$
c. $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l)$
d. $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l) - Q$
e. $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l) \quad \Delta H = -285{,}84$ kJ/mol **10 p.**

2. Care dintre reacțiile cărora le corespund ecuațiile următoare este endotermă?

a. $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$
b. $CaO(s) + H_2O(l) = Ca(OH)_2(aq)$
c. $2NaOH(aq) + H_2SO_4(aq) = Na_2SO_4(aq) + 2H_2O(l)$
d. $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ **10 p.**

***3.** Care dintre oxizii următori este cel mai stabil?

Formula oxidului	a. $CO(g)$	b. $CO_2(g)$	c. $SO_2(g)$	d. $Fe_2O_3(s)$
ΔH_f° kJ/mol	–110,4	–393,2	–296,6	–821,4

10 p.

EVALUARE

4. Se efectuează experimental reacția dintre 200 g soluție $Ba(OH)_2$ de concentrație 34,2% cu o soluție de NH_4SCN, reacția fiind endotermă. Volumul de gaz degajat (dm^3) și semnul căldurii de reacție corespunde literei:
a. 9 dm^3, ΔH pozitiv
b. 11,2 dm^3, ΔH pozitiv
c. 17,9 dm^3, ΔH pozitiv
d. 17,9 dm^3, ΔH negativ
e. 18,5 dm^3, ΔH negativ **20 p.**

*5. Prin reducerea oxidului de fier (III) cu H_2 rezultă fier metalic și vapori de apă.

Formula substanței	$Fe_2O_3(s)$	$H_2(g)$	$Fe(s)$	$H_2O(g)$	$H_2O(l)$
ΔH_f° kJ/mol	–829,73	0,0	0,0	–241,84	–285,84

Căldura de reacție, în kJ/mol, este:
a. –724,8; **b.** –1071,3; **c.** 104,918; **d.** 588,1; **e.** 1554,34. **20 p.**

II. Gazul de sinteză este un amestec de monoxid de carbon și hidrogen care se utilizează pentru obținerea benzinei sintetice, a metanolului ș.a. El poate fi obținut din cărbune incandescent și vapori de apă la temperatura de cca 600° C.

1. Scrie ecuația termochimică de obținere a gazului de sinteză. **10 p.**

2. Calculează cantitatea de căldură consumată (kJ) dacă se știe că se obțin 546 dm^3 (0^oC, 4 atm) gaz de sinteză și că pentru raportul molar CO(g): H_2(g) obținut, variația de entalpie ΔH = 30 kcal. **10 p.**

Corectarea probei de autoevaluare

I. 1. **e.**; 2. **a.**; *3. **d.**;

4. **c.**

$$\underset{1\ mol}{\overset{0,4moli}{Ba(OH)_2}} + 2NH_4SCN = Ba(SCN)_2 + \underset{2\ moli}{\overset{x}{2NH_3}}\uparrow + 2H_2O$$

$$c = \frac{m_d}{m_s}\cdot 100;\ m_d = 68,4\ g\ Ba(OH)_2 \Rightarrow \nu = 0,4\ moli$$

$$x = 0,8\ moli\ NH_3;\ \nu = \frac{V}{V\mu} \Rightarrow V = 17,92\ dm^3$$

Reacția este endotermă; $\Delta H > 0$

EVALUARE

5. c. $Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) = 2Fe(s) + 3H_2O(g)$
$\Delta H = -3 \cdot 241,84 + 829,73 = 104,21$ kJ/mol.

II. 1. $C(s) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g)$ $\Delta H > 0$

2. $pV = \nu RT$; $\nu = 97,56$ moli
2 moli $(CO + H_2)$ . . . . . 30 kcal
97,56 moli → x
$x = 1463,4$ kcal
1cal = 4,184 J => $x' = 6122,86$ kJ

APLICAȚII

1 Scrie răspunsul din paranteză care completează corect fiecare dintre afirmațiile următoare:

a*. Reacțiile în care entalpia reactanților este mai mare decât entalpia produșilor sunt reacții . . . . . (exoterme/endoterme).

b. Reacțiile endoterme sunt caracterizate de . . . . . entalpiei sistemului (creșterea/scăderea).

c*. Entalpia de formare standard a bromului lichid este . . . . . entalpia de formare standard a clorului gazos (egală cu/mai mare decât).

d*. Entalpia de formare reprezintă variația entalpiei, la 25°C, în reacția de sinteză a unui mol de substanță din . . . . . (elementele componente/alte substanțe mai simple).

e*. Efectul termic ΔH al unei reacții care cedează căldură, se consideră . . . . . (pozitiv/negativ)

2 Încercuiește dintre variantele date pe aceea pe care o consideri corectă:

2.1 Reacțiile endoterme sunt reacțiile în care:

a. se absoarbe căldură;
b. se cedează căldură;
c. se degajă lumină;
d. nu se modifică entalpia sistemului.

2.2* Reacția de formare a acidului iodhidric este endotermă. Deci:

a. sistemul este mai stabil, deoarece HI s-a obținut cu degajare de căldură;
b. sistemul este instabil, deoarece HI s-a obținut cu degajare de căldură;
c. entalpia HI este mai mică decât a elementelor din care provine;
d. entalpia HI este mai mare decât a elementelor din care se formează.

2.3* Pentru reacția $C(s) + 2S(s) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} CS_2(l)$

a. căldura reacției 1 este mai mare decât căldura reacției 2;
b. căldura reacției 1 este mai mică decât căldura reacției 2;
c. căldura reacției 1 este egală cu entalpia reacției 2;
d. căldurile reacțiilor 1 și 2 nu pot fi comparate.

APLICAȚII

2.4* Se cunosc căldurile de formare a hidracizilor, în kJ/mol:
1. HI (–25,9); **2.** HBr (–36,2); **3.** HCl (–92,31); **4.** HF (–269)
Ordinea corectă de creștere a stabilității hidracizilor este:

a. 4 > 3 > 2 > 1 **c.** 1 > 2 > 3 > 4
b. 4 > 2 > 3 > 1 **d.** 1 > 2 > 4 > 3

2.5* Comparând entalpiile de formare standard ale următorilor compuși, cel mai puțin stabil este:

a. CO(g) –110,4 kJ/mol
b. NO(g) 90,29 kJ/mol
c. CO_2(g) –393,2 kJ/mol
d. SO_2(g) –297 kJ/mol

2.6* Entalpia de formare a acidului sulfuric este entalpia reacției:

a. $S(s) + 2O_2(g) + H_2(g) = H_2SO_4(l)$
b. $S(s) + 3/2O_2(g) + H_2O(l) = H_2SO_4(g)$
c. $SO_2(g) + 1/2O_2(g) + H_2O(l) = H_2SO_4(l)$
d. $SO_3(l) + H_2O(l) = H_2SO_4(l)$

3* **a.** Definește entalpia de formare ΔH_f° a unui compus.
b. Etanolul sau alcoolul etilic are formula C_2H_5OH. Ecuația reacției de ardere este:

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 3H_2O(l) + Q.$$

Notează ecuația termochimică folosind variația de entalpie.

4* Entalpiile molare standard pentru combustiile fosforului roșu și fosforului alb sunt –735 kJ/mol și 753 kJ/mol respectiv pentru un mol de atomi de fosfor. În ambele cazuri rezultă oxid de fosfor (V).
Calculează entalpia molară standard de formare a fosforului alb din fosfor roșu. Toate valorile sunt date la 298 K.

5* Calcarul se întrebuințează la obținerea varului în cuptorul de var.
Ecuația reacției este:

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$$

5.1 Calculează variația de entalpie a reacției prin care calcarul se descompune termic.

5.2 Scrie formulele substanțelor implicate în reacție în ordinea descrescătoare a stabilității lor.

Formula substanței	$CaCO_3$(s)	CaO(s)	CO_2(g)
H_f° (kJ/mol)	–1205,93	–634,94	–393,2

„..atunci când nu stă în puterea noastră să determinăm ceea ce este adevărat, trebuie să ne luăm după ceea ce este mai probabil".

DECARTES
Filosof și savant francez (1595-1650)

Capitolul 3

Viteza de reacție și echilibrul chimic

CAPITOLUL 3 VITEZA DE REACȚIE și ECHILIBRUL CHIMIC

A.B.C VITEZA DE REACȚIE

Practica de laborator demonstrează că reacțiile chimice dintre substanțe se produc în intervale diferite de timp. Astfel, unele reacții au loc *rapid* (reacțiile ionice, reacțiile în care se formează precipitate, exploziile) iar alte reacții la care participă, de obicei, molecule polare sau nepolare se desfășoară *lent* (fig. 3.1.).

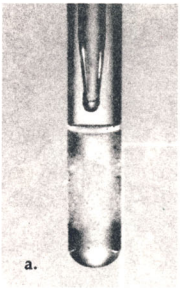
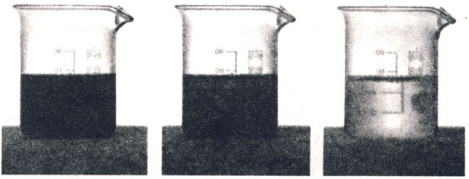


FIG. 3.1.
a. Reacția de precipitare a clorurii de argint are loc practic instantaneu.



b. Reacția de oxidare a acidului oxalic cu soluție de $KMnO_4$ în mediu acid este lentă (decolorarea permanganatului are loc în timp)

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

1. Reacția dintre clorura de bariu și acidul sulfuric

Toarnă într-o eprubetă un cm^3 soluție de clorură de bariu și un cm^3 soluție de acid sulfuric.

Ecuația reacție este:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

Precizează importanța practică a reacției.

2. Reacția dintre zinc și acid clorhidric

Introdu într-o eprubetă o granulă mică de zinc și toarnă un cm^3 soluție de acid clorhidric (fig. 3.2).

Ecuația chimică este:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

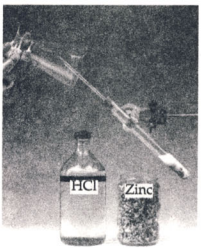


FIG. 3.2.
Hidrogenul rezultat în urma reacției arde. Vaporii de apă formați se condensează.

a. Măsoară timpul scurs până la oprirea reacției dintre zinc și acid clorhidric.

b. Compară timpul în care a avut loc reacția 1 cu timpul în care s-a produs reacția 2.

3. Reacția dintre tiosulfatul de sodiu și acidul clorhidric

Într-o eprubetă toarnă 2 cm^3 soluție de tiosulfat de sodiu 10^{-1}M și 0,5 cm^3 soluție de acid clorhidric concentrat. În reacție se formează sulf coloidal (fig. 3.3.). Ecuația reacției chimice este:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = SO_2 + S + H_2O + 2NaCl$$

Notează timpul în care se observă formarea sulfului coloidal (galben).

FIG. 3.3. Reacția tiosulfatului de sodiu cu acidul clorhidric în pahare Erelenmeyer

4. Reacția dintre iodura de potasiu și peroxodisulfatul de potasiu

Într-o eprubetă toarnă 2 cm^3 soluție iodură de potasiu 10^{-1} M și 1 cm^3 soluție de peroxodisulfat de potasiu (fig. 3.4). Din reacție se formează iod. Ecuația reacției chimice este:

$$K_2S_2O_8 + 2KI = I_2 + 2K_2SO_4$$

a. Notează timpul în care apare culoarea brună caracteristică iodului în soluția care conține KI.

b. Clasifică reacțiile efectuate în funcție de timpul în care au avut loc.

Reacția 1 este rapidă, cu formarea precipitatului alb-lăptos de sulfat de bariu. *Reacția servește în chimia analitică la identificarea ionilor* Ba^{2+} *și* SO_4^{2-}.

Celelalte reacții au avut loc într-un interval de timp mai lung, până la consumarea totală a zincului, până la aglomerarea sau până la depunerea sulfului galben și eliberarea iodului brun.

În viața de toate zilele se întâlnesc multe reacții care au loc lent: ruginirea fierului, coclirea cuprului, oțetirea vinului, acrirea laptelui ș.a.

ȘTIAȚI CĂ?

Iodura de potasiu se folosește în terapeutică, în industria fotografică și la prepararea altor combinații cu iodul.

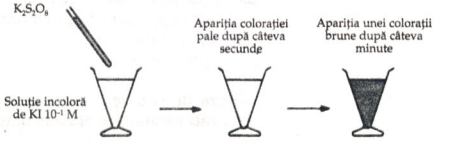


FIG. 3.4. Reacția peroxodisulfatului de potasiu cu iodura de potasiu în pahare Erelenmeyer

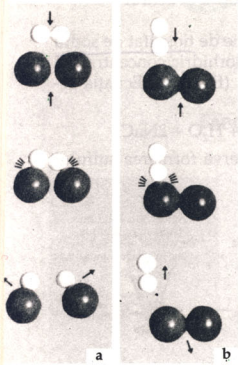


FIG. 3.4. Modelarea unei reacții chimice (teoria ciocnirilor)
a. moleculele au orientare favorabilă și îndeplinesc condiția energetică; ciocnirile sunt eficace, reacția are loc.
b. moleculele nu au orientare favorabilă; ciocnirile nu sunt eficace și reacția nu are loc

Un model care explică producerea reacțiilor chimice are la bază *teoria ciocnirilor*.

Pentru ca o reacție să poată avea loc, este necesar ca particulele să ajungă în sfera de interacțiune reciprocă, să se cioneasca.

În reacțiile care au viteze finite numai anumite *ciocniri sunt eficace* și anume ciocnirile care îndeplinesc o condiție energetică și o condiție geometrică, de orientare. Pentru a îndeplini condiția energetică, particulele necesită o anumită cantitate de energie, numită *energie de activare*, care să le scoată din inerția lor chimică.

Condiția geometrică este îndeplinită dacă particulele care se ciocnesc au *orientare favorabilă* (fig. 3.4).

Numărul de ciocniri din unitatea de timp este proporțional cu produsul concentrației reactanților.

În cursul reacțiilor chimice, reactanții se consumă în timp (concentrația lor scade) iar produșii se formează (concentrația crește). O măsură a variației concentrației reactanților și a produșilor de reacție în timp este *viteza de reacție (v)*.

Viteza de reacție exprimă variația concentrației reactanților sau produșilor de reacție în timp.

Convențional se atribuie vitezei de reacție semnul plus, când se referă la creșterea concentrației produșilor și semnul minus, când se referă la scăderea concentrației reactanților:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Δc reprezintă variația concentrației molare
Δt reprezintă variația timpului

Viteza de reacție se exprimă în mol/L·s sau, mol/L·min.

Pentru o reacție de tipul:

$$m\text{A} + n\text{B} \rightarrow \text{produși}$$

expresia vitezei de reacție se scrie:

$$v = k \cdot [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n$$

k este o constantă de viteză; k depinde de natura reactanților și de condițiile de reacție (temperatură, presiune ș.a.); m, n sunt coeficienții stoechiometrici pentru cazul reacțiilor elementare, simple;

[A] și [B] reprezintă concentrațiile molare ale reactanților.

Viteza de reacție este proporțională cu produsul concentrațiilor molare ale reactanților.

În cazul în care concentrațiile molare ale reactanților sunt egale cu unitatea [A] = [B] = 1 mol/L, constanta de viteză este egală cu viteza de reacție și este numită *viteză specifică*.

$$k = v$$

ABC Factorii care influențează viteza de reacție

Influența concentrației reactanților asupra vitezei de reacție

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

1. Acțiunea unei soluții de acid clorhidric concentrat asupra unei soluții de tiosulfat de sodiu

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = S + SO_2 + H_2O + 2NaCl$$

În trei eprubete se află câte 2 cm³ soluție de tiosulfat de sodiu de concentrații diferite 1 M, 10^{-1} M și 10^{-2} M. Toarnă în fiecare eprubetă câte 0,5 cm³ soluție de acid clorhidric concentrat și măsoară timpul scurs până ce observi formarea sulfului în fiecare pahar.

Compară timpul măsurat de tine cu rezultatele prezentate în figura 3.5.

ȘTIAȚI CĂ?

Soluția de tiosulfat de sodiu dizolvă ușor halogenurile de argint. De aceea se folosește în fotografie sub numele de „fixator" pentru dizolvarea halogenurii de argint (AgCl, AgBr) rămasă nemodificată pe plăcile și filmele fotografice după expunere și developare.

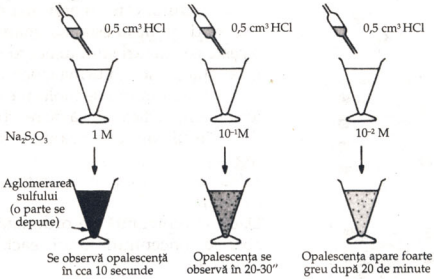


FIG. 3.5. Reacția tiosulfatului de sodiu cu acidul clorhidric.

2. Acțiunea unei soluții de peroxodisulfat de potasiu asupra unei soluții de iodură de potasiu în prezența amidonului.

$$K_2S_2O_8 + 2KI = I_2 + 2K_2SO_4$$

Iodul liber se pune în evidență fie după culoarea sa brună în soluția care conține KI, fie după culoarea albastră în prezența amidonului.

În trei eprubete se află câte 2 cm^3 soluție de iodură de potasiu de concentrații diferite: 1M, 10^{-1}M și 10^{-2}M și câte 0,5 cm^3 soluție de amidon.

- Adaugă în fiecare eprubetă, pe rând, câte 1 cm^3 soluție de peroxodisulfat de potasiu 10^{-1} M.
- Notează intervalul de timp din momentul adăugării $K_2S_2O_8$ (aq) până în momentul în care observi formarea iodului liber în fiecare caz.
- Compară constatările tale cu rezultatele prezentate în figura 3.6.

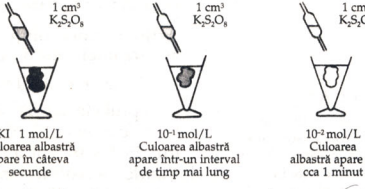


FIG. 3.6. Reacția peroxodisulfatului de potasiu cu iodura de potasiu

Din experiențele efectuate se constată că formarea sulfului coloidal se produce cu atât mai rapid cu cât concentrația soluției de peroxodisulfat de potasiu este mai mare; formarea iodului este cu atât mai rapidă cu cât concentrația iodurii de potasiu este mai mare.

Aceste constatări sunt în acord cu modelul potrivit căruia reacția are loc în urma ciocnirilor dintre molecule; este normal ca numărul de molecule care reacționează în unitatea de timp, adică viteza de reacție, să depindă de numărul de molecule din unitatea de volum, adică de concentrație (fig. 3.7.).

Viteza de reacție crește cu creșterea concentrației unuia dintre reactanți.

Dacă se reprezintă pe ordonată viteza de reacție iar pe abscisă concentrația unui reactant se obține graficul din figura 3.8.

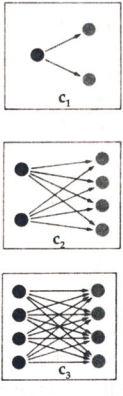


FIG. 3.7. Numărul de ciocniri pe secundă depinde de concentrația fiecărui reactant.
$c_1 < c_2 < c_3$
Viteza de reacție crește în ordinea
$v_1 < v_2 < v_3$

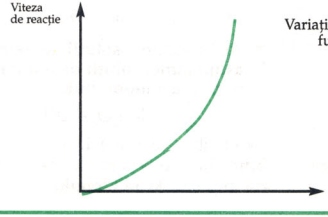


FIG. 3.8. Variația vitezei de reacție în funcție de concentrație

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

Se efectuează experimental oxidarea ionilor de iodură (I^-) cu ioni peroxodisulfat ($S_2O_8^{2-}$) conținuți în soluții de iodură de potasiu și de peroxodisulfat de potasiu.
Se fac două serii de experiențe și se obțin următoarele rezultate.

Seria I. Se folosește o soluție de KI $4 \cdot 10^{-2}$ mol/L și o soluție de $K_2S_2O_8$ de concentrație $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

timp (min.)	6	10	20	30	40	50	60
$[I_2]$ 10^{-3} mol/L	3	5	7,7	9,8	11,3	12,4	13,3

ȘTIAȚI CĂ?

Peroxodisulfații se utilizează pentru albirea lânii împreună cu apa oxigenată. Se folosesc în industria alimentară, ca dezodorizanți ai uleiurilor, în industria săpunurilor, în industria zahărului.

Seria a II-a de experiențe se efectuează folosind soluții care au concentrațiile:

$$[I^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}; \; [S_2O_8^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

timp (min.)	10	20	30	40	50	60
$[I_2]$ 10^{-3} mol/L	1	2	2,7	3,4	4	4,6

a. Trasează cele două grafice $[I_2] = f(t)$.
b. Determină viteza de formare a iodului la timpul zero pentru cele două serii de experiențe.
c. Compară valorile obținute și desprinde concluzia.

REZOLVARE

a. Graficul obținut pentru cele două serii de experiențe este reprezentat în figura 3.9.

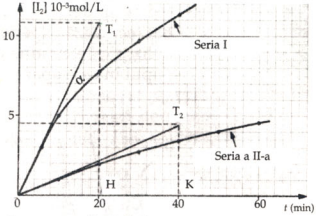


FIG. 3. 9. Viteza de formare a unui produs este mai mare când concentrațiile reactanților sunt mai mari

Viteza de formare a iodului este

$$v = \frac{\Delta [I_2]}{\Delta t}$$

b. Din punct de vedere geometric, viteza medie $v = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$ este numeric egală cu tangenta unghiului α. La $t = 0$, viteza este egală cu tg α a curbei $[I_2] = f(t)$ în origine:

$$v_1 = \frac{\overline{HT_1}}{\overline{OH}} = \frac{10{,}8 \cdot 10^{-3}}{20} = 9{,}4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L min}$$

$$v_2 = \frac{\overline{T_2K}}{\overline{OK}} = \frac{4{,}6 \cdot 10^{-3}}{40} = 1{,}15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L min}$$

c. Comparând cele două viteze de reacție se constată că viteza în cadrul primei serii de experiențe este de 8,17 ori mai mare decât în seria a doua. Concentrațiile reactanților sunt de două ori mai mari în prima serie de experiențe.

Se verifică astfel afirmația potrivit căreia *viteza de formare a unui produs este mult mai mare în cazul în care concentrațiile reactanților sunt mai ridicate.*

ȘTIAȚI CĂ?

Iodul are o acțiune antiseptică, iritantă. Se cunoaște tinctura de iod (iod : alcool = 1 : 10) stabilizată cu iodură de potasiu care servește la dezinfectarea rănilor. Acționează asupra bacilului coli, streptococului și stafilococului.

Influența temperaturii asupra vitezei de reacție

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

1. Oxidarea ionilor iodură cu ionul peroxodisulfat

$$K_2S_2O_8 + 2KI = I_2 + 2K_2SO_4$$

a. Toarnă într-o eprubetă 1 cm³ soluție KI 10^{-1} M, 1 cm³ soluție $K_2S_2O_8$ 10^{-1} M și câteva picături dintr-o soluție de amidon proaspăt preparată.
La temperatura camerei apare culoarea albastră în cca 5 secunde.

b. Efectuează experiența ținând eprubeta într-un cristalizor care conține gheață pisată și sare. Notează timpul în care apare culoarea albastră.

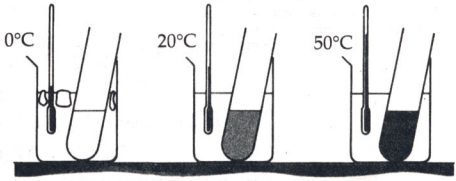


FIG. 3.10. Viteza reacției dintre $K_2S_2O_8$ și KI crește o dată cu creșterea temperaturii

c. Repetă experiența ținând eprubeta într-o baie de apă, la cca 50°C.

- Notează timpul în care apare culoarea albastră.
- Compară constatările tale cu datele prezentate în figura 3.10.

Concluzie

Reacția de formare a iodului este mai rapidă dacă temperatura este mai ridicată.

2. Reducerea ionilor permanganat MnO_4^- cu acid oxalic în mediu acid

$$\underset{\text{violet}}{2KMnO_4} + 5C_2O_4H_2 + 3H_2SO_4 = \underset{\text{incolor}}{2MnSO_4} + 10CO_2 + 8H_2O + K_2SO_4$$

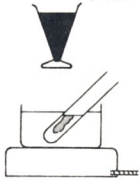


FIG. 3.11
Reducerea ionilor MnO_4^- cu acid oxalic, în mediu de H_2SO_4.
La temperatura camerei, decolorarea permanganatului de potasiu are loc cu o viteză mică (a.); pe baia de apă decolorarea este rapidă (b.)

a. Toarnă într-o eprubetă 2 cm³ soluție acid oxalic 10^{-1} M și 1 cm³ soluție 10^{-1} M permanganat de potasiu acidulată cu acid sulfuric.

- Măsoară timpul în care soluția violetă se decolorează.

b. Repetă experiența, dar încălzește pe baie de apă la temperatura de 70° C.

- Notează timpul scurs până la decolorarea soluției.
- Compară constatările tale cu datele evidențiate în figura 3.11.

Concluzie

Decolorarea ionului permanganat de către acidul oxalic este lentă la temperatura camerei și rapidă la temperatură ridicată.

Viteza de reacție crește cu creșterea temperaturii (fig. 3.12.), deoarece prin absorbție de căldură crește agitația termică a moleculelor și implicit crește numărul de ciocniri dintre molecule în unitatea de timp.

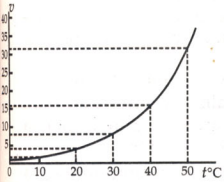


FIG. 3.12.
Dependența vitezei de reacție de temperatură

Experimental s-a demonstrat că, prin creșterea temperaturii, la fiecare 10°C, viteza de reacție crește de aproximativ 2 ori. Pentru unele reacții viteza crește chiar de mai multe ori.

Numărul care arată de câte ori crește viteza de reacție la ridicarea temperaturii cu 10°C se numește *coeficient de temperatură al reacției*.

Dacă la fiecare 10° C viteza crește de 2 ori și dacă se notează cu v_{t_1} viteza de reacție la temperatura finală și cu

v_{t_1} viteza de reacție la temperatura inițială, se obține relația:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot 2^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

Determină prin calcul de câte ori crește viteza unei reacții în cazul în care temperatura se ridică de la 10°C la 100°C știind că la fiecare creștere a temperaturii cu 10°C, viteza de reacție se dublează.

$$v_{100} = v_{10} \cdot 2^{\frac{100-10}{10}} = v_{10} \cdot 2^9 = 512 \cdot v_0$$

JÖNS JAKOB BERZELIUS (1779-1848). Chimist suedez. A descoperit cataliza, a introdus simbolurile chimice ș.a.

Influența catalizatorilor asupra vitezei de reacție

Catalizatorii sunt substanțe care prin simpla lor prezență, în cantitate mică, măresc viteza unei reacții chimice.

Folosirea în practică a catalizatorilor este o preocupare străveche, aplicată cu mii de ani în urmă la fabricarea vinului sau a săpunului.

În prezent, peste 90% din transformările chimice folosesc catalizatori.

Fenomenul de accelerare a reacțiilor chimice prin activarea reactanților cu ajutorul catalizatorilor se numește *cataliză*.

Fenomenul de cataliză a fost propus în anul 1835 de J.J. Berzelius.

Reacția catalizată decurge cu o viteză mai mare comparativ cu reacția care are loc în absența catalizatorului.

În procesele catalitice industriale, mici cantități de catalizator înlesnesc transformarea unor cantități importante de reactanți.

Dacă pentru o anumită transformare chimică sunt posibile mai multe căi de reacție, catalizatorul poate accelera în mod *selectiv* numai o reacție care să asigure formarea produsului principal, randamentele fiind bune.

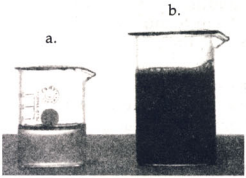


FIG. 3.13. Descompunerea apei oxigenate în cataliză omogenă
a. H_2O_2
b. $H_2O_2 + FeCl_3$

În ***cataliza omogenă*** catalizatorul și reactanții formează o singură fază gaz-gaz, lichid-lichid (fig. 3.13)

În ***cataliza eterogenă*** reactanții și catalizatorii se găsesc în faze diferite (fig. 3.14.).

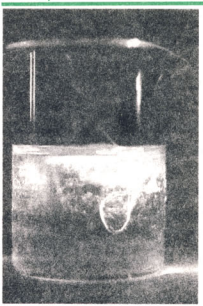


FIG. 3.14. Descompunerea apei oxigenate în cataliză eterogenă (fir de Pt)

Unele substanțe, introduse în cantități mici în mediul de reacție, *încetinesc* sau *inhibă complet reacția*. Acestea se numesc ***otrăvuri*** și blochează centrele cele mai active de pe suprafața catalizatorilor.

Majoritatea catalizatorilor sunt otrăviți de compuși ai sulfului, selenului, azotului, fosforului și arsenului.

Promotorii sunt substanțe fără activitate catalitică, dar care *măresc considerabil activitatea catalitică a unui catalizator.*

Exemplu

În sinteza amoniacului se folosește drept catalizator fierul. Dacă se adaugă 1,3% Al_2O_3 și 1,6% K_2O, activitatea catalizatorului crește de patru ori față de situația în care nu se folosesc promotori.

Suportul de catalizator este *o substanță care nu are activitate catalitică dar care*, acoperită sau impregnată cu un catalizator, *îmbunătățește considerabil rezistența mecanică a acestuia* (reduce tendința catalizatorului de a se pulveriza).

Exemplu de suporturi: materiale inerte chimic, dioxid de siliciu (kieselgur), silicați (mase ceramice) și oxizi metalici greu fuzibili.

Catalizatorii joacă un rol din ce în ce mai mare în acțiunile de protecție a mediului, deoarece prin intermediul lor se pot distruge agenții poluanți, de exemplu, în convertoarele catalitice pentru automobile(fig. 3.15.).

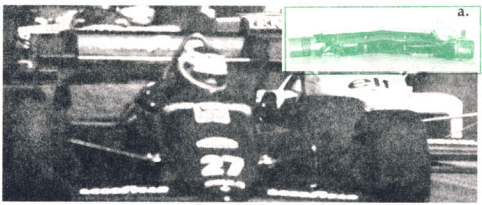


FIG. 3.15. Bilele de alumină din tubul catalitic al automobilelor (**a.**) realizează purificarea gazelor de eșapament: în contact cu acestea . $CO \rightarrow CO_2$ iar NO și NO_2 trec în azot

În tabelul 3.1. sunt prezentați unii compuși chimici obținuți industrial prin procese catalitice eterogene.

Tabelul 3.1.

Obținerea industrială a unor compuși chimici

Compus chimic	Proces catalitic
Acid sulfuric	oxidarea SO_2; cataliză eterogenă
Amoniac	$N_2 + H_2$; cataliză eterogenă
Acid azotic	$NH_3 + O_2$; cataliză eterogenă

Transformările chimice care se produc în organismele vii sunt catalizate de *enzime*; ele se caracterizează prin mare specificitate.

O soluție pură de zahăr în apă nu va reacționa cu oxigenul chiar dacă se lasă câțiva ani. Totuși, enzima numită *zimază*, produsă de celulele drojdiei de bere, catalizează reacția dintre zahăr și oxigen formând alcool în câteva ore.

O parte din energia corpului este produsă prin oxidarea „zahărului" în mai multe etape catalizate de enzime. Sunt circa 30.000 de enzime diferite în organismul uman, fiecare catalizând o reacție specifică folositoare corpului.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Studiul descompunerii termice a cloratului de potasiu

1. Introdu într-o eprubetă o spatulă de $KClO_3$.
Încălzește atent și cercetează natura gazului rezultat cu o așchie incandescentă de brad.
Notează timpul după care poți evidenția gazul degajat.

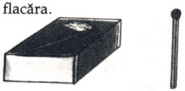
2. Repetă experiența în prezența dioxidului de mangan (un vârf de spatulă) .
Notează și în acest caz timpul în care s-a degajat gazul.
Ecuația reacției chimice este:

$$2KClO_3 \overset{t^o}{=} 2KCl + 3O_2\uparrow$$

Gazul degajat este oxigenul, care întreține arderea.
Descompunerea cloratului de potasiu se produce cu o viteză mai mare în prezența catalizatorului MnO_2.

ȘTIAȚI CĂ?

Cloratul de potasiu se folosește la fabricarea chibriturilor, explozivelor, rachetelor de semnalizare în pirotehnie, focuri bengale. Capătul chibritului este format din clorat de potasiu, dicromat de potasiu, sulf, oxid de zinc, sticlă pisată, miniu și clei de oase. Focurile bengale sunt făcute din clorat de potasiu, sulf și alte substanțe care colorează diferit flacăra.



Influența suprafeței de contact asupra vitezei de reacție

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

1. Acțiunea acidului clorhidric asupra carbonatului de calciu.

- Introdu într-o eprubetă un vârf de spatulă de carbonat de calciu, iar în alta pulberea rezultată prin mojararea unei cantități egale de carbonat de calciu.
- Toarnă în fiecare eprubetă 2–3 cm^3 soluție de acid clorhidric.
- Notează observațiile.

FIG. 3.16. Reacția azotatului de plumb cu iodura de potasiu în soluție apoasă, efectuată în eprubetă

2. Reacția dintre azotatul de plumb și iodura de potasiu (fig. 3. 16.)

a. Într-un mojar introdu câteva cristale de $Pb(NO_3)_2$ și de KI și amestecă ușor cu o baghetă de sticlă. Notează ce observi.

b. Fărâmițează amestecul din mojar cu pistilul. Notează ce constați.

c. Adaugă 2–3 picături de apă în mojar. Se observă apariția unei culori galben-intens.

Ecuațiile reacțiilor cercetate sunt:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$Pb(NO_3)_2 + 2KI = PbI_2\downarrow + 2KNO_3$$

Reacțiile se produc cu o viteză cu atât mai mare cu cât suprafața de contact este mai mare.

ECHILIBRUL CHIMIC

„...a avea definiția acizilor și bazelor înseamnă a avea cheia chimiei"
MORVEAU

ABC

Starea de echilibru. Echilibre fizice și echilibre chimice

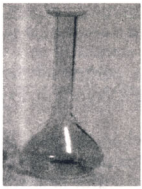


FIG. 3.17. Cristalele de iod aflate într-un vas închis sunt în echilibru cu vaporii săi

$I_2(s) \rightleftharpoons I_2(g)$

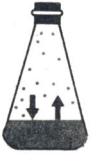


FIG. 3.18. Apa lichidă este în echilibru cu vaporii săi.

$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$

Echilibrul reprezintă starea a unui sistem în care concentrațiile componenților nu variază în timp, la temperatură și presiune constantă.

De exemplu, într-un vas închis în care se găsește iod, cristalele de iod se află în echilibru cu vaporii săi (fig. 3.17). Deși moleculele de iod solid nu se mișcă prin acesta, ele posedă o anumită energie care cauzează vibrația lor (câteva au energie mică, mai multe au o energie medie, puține au energie mare). Moleculele de la suprafața solidului, care au energie mare vibrează și pot învinge atracția moleculelor vecine trecând în fază gazoasă. Ele se vor ciocni de pereții vasului sau, mai rar, de suprafața cristalelor și se pot prinde de acestea datorită interacțiilor van der Waals. Când vitezele devin egale, vaporii din vas sunt în echilibru cu substanța solidă.

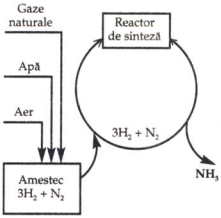
Apa închisă într-un vas se află în echilibru cu vaporii săi (fig. 3.18).

Starea în care numărul de molecule care ciocnesc suprafața cristalului (lichidului) și rămân atașate de ea devine egal cu numărul de molecule care părăsesc suprafața acestuia poartă numele de *stare de echilibru*.

Echilibrul este o stare în care au loc transformări în sensuri opuse, cu viteze egale.

Echilibrul chimic implică reacţii în care conversia reactanţilor în produşi şi a produşilor în reactanţi au loc simultan, cu aceeaşi viteză.
Punctul la care se atinge echilibrul, într-o reacţie, variază în funcţie de condiţiile în care are loc reacţia. Cunoscând efectul unei schimbări în condiţiile de echilibru, chimiştii pot selecta condiţiile de reacţie şi astfel pot controla cantităţile relative de substanţe prezente la echilibru.
De exemplu, se cunoaşte de foarte mult timp că azotul şi hidrogenul reacţionează pentru a forma amoniac:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$$



Sinteza amoniacului

Totuşi, amoniacul s-a fabricat în cantităţi suficiente numai după ce au fost cunoscuţi factorii care influenţează reacţia de echilibru.
Calculul randamentului în amoniac, la diferite condiţii de temperatură şi presiune bazate pe conceptul de echilibru sunt extrem de importante în industria îngrăşămintelor şi a fabricării acidului azotic. Amoniacul serveşte la fabricarea acidului azotic, a azotatului de sodiu, la fabricarea unor îngrăşăminte azotoase.
Amoniacul constituie materia primă pentru fabricarea unor materiale plastice şi fibre sintetice, coloranţi, explozive, celuloză şi hârtie.
Fritz Haber a primit premiul Nobel în chimie (1918) pentru lucrările sale de pionierat folosind conceptul de echilibru în vederea fabricării amoniacului la scară industrială.

Fritz Haber
(1868-1934).
Chimist german. A efectuat cercetări în domeniul tehnologiei chimice.

Concluzii:

Pentru un sistem aflat în echilibru:

- reacţia este condusă în sistem închis, care conţine o cantitate constantă de materie;
- există două transformări care se produc în sensuri opuse cu aceeaşi viteză;
- temperatura şi presiunea trebuie să fie aceleaşi în toate punctele sistemului.

ABC Reacții reversibile și reacții ireversibile

Din punct de vedere al echilibrului chimic se poate vorbi despre reacții omogene și reacții eterogene, de reacții totale sau de reacții parțiale.

O *reacție* chimică este *omogenă*, dacă toți participanții la reacție se află în aceeași fază; în caz contrar, *reacția* este *eterogenă*.

O reacție este *practic totală* dacă minimum unul dintre participanți se consumă complet până când sistemul atinge starea finală.

Reacțiile omogene sunt în general reacții parțiale, stabilindu-se un echilibru între reactanți și produși.

DEMONSTRAȚIE EXPERIMENTALĂ

Reacția de formare a iodurii de plumb

1. Într-un pahar Berzelius cu volumul de 200 – 250 cm^3 se introduc 50 cm^3 soluție incoloră de azotat de plumb și 50 cm^3 soluție incoloră de iodură de potasiu. Instantaneu se formează un precipitat galben.

- Notează ecuația reacției chimice.

2. Precipitatul este separat prin filtrare: precipitatul rămâne pe hârtia de filtru, iar filtratul obținut este incolor.

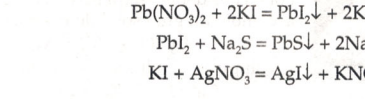
3. Pentru a verifica dacă reacția a fost totală se cercetează prezența ionilor Pb^{2+} și a ionilor I^- folosindu-se reactivi specifici: sulfură de sodiu* pentru Pb^{2+} și azotat de argint pentru I^-.

În acest scop se iau câte 2 cm^3 soluție de filtrat în două eprubete și se adaugă în fiecare câte unul din reactivii menționați.

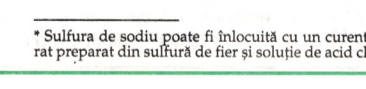
Se constată formarea unui precipitat negru (PbS) și a unui precipitat gălbui (AgI).

- Notează ecuațiile reacțiilor care au avut loc.
- Explică de ce se obțin aceste precipitate.

Ecuațiile reacțiilor chimice sunt:



$$Pb(NO_3)_2 + 2KI = PbI_2\downarrow + 2KNO_3$$



$$PbI_2 + Na_2S = PbS\downarrow + 2NaI$$

$$KI + AgNO_3 = AgI\downarrow + KNO_3$$

ȘTIAȚI CĂ?

Hidrogenul sulfurat este foarte toxic. În laborator se folosește drept reactiv, deoarece formează sulfuri colorate, care precipită din soluții.
Sulfura de plumb neagră devine albă în prezența apei oxigenate trecând în sulfat de plumb.

* Sulfura de sodiu poate fi înlocuită cu un curent de hidrogen sulfurat preparat din sulfură de fier și soluție de acid clorhidric concentrat.

FIG. 3.19.
Echilibrul dinamic în sifon

Prezența ionilor Pb^{2+} și I^- în filtrat demonstrează că reacția nu este totală: simultan cu formrea iodurii de plumb are loc și descompunerea acesteia până se ajunge la o stare de echilibru:

$$Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightleftarrows PbI_2\downarrow + 2KNO_3.$$

În sifon, care este un sistem închis, au loc simultan două procese inverse, cu viteze egale: combinarea dioxidului de carbon cu apa și descompunerea acidului carbonic format (fig. 3.19.). Dioxidul de carbon nu poate părăsi sistemul. *Echilibrul este dinamic.*

$$CO_2 + H_2O \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftarrows}} H_2CO_3$$

La început, reacția de combinare a dioxidului de carbon cu apa are loc cu o viteză mare; aceasta scade pe măsură ce scade concentrația reactanților până ajunge la o valoare constantă, (fig. 3.20. curba *a*).
Viteza descompunerii acidului carbonic este inițial zero, dar ulterior crește (fig. 3.20. curba *b*).
La un moment dat viteza de combinare devine egală cu viteza descompunerii, rămânând constantă (fig. 3.20.)

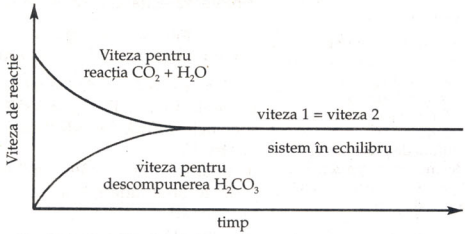
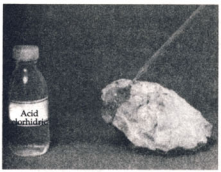


FIG. 3.20. Variația vitezei de combinare-descompunere în sifon



Acțiunea unei soluții de acid clorhidric asupra carbonatului de calciu; se produce efervescența.

În numeroase reacții, reactanții se transformă practic total în produși; aceste reacții sunt numite *reacții totale* sau *ireversibile*.
Pot fi considerate *reacții ireversibile* reacțiile cu formare de:
a. combinații greu solubile în apă, care se depun:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$$

b. compuși volatili, care se degajă:

$$CaCO_3 + 2HCl = CO_2\uparrow + CaCl_2 + H_2O$$

c. combinații solubile, dar slab disociate, cum ar fi apa:

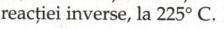
$$2NaOH + H_2SO_4 = 2H_2O + Na_2SO_4.$$

ABC Legea acțiunii maselor

Există reacții chimice care pot decurge în ambele sensuri: în anumite condiții, reactanții se transformă în produși, iar în alte condiții, produșii se transformă în reactanți. Reacțiile sunt reversibile.

Cele mai multe reacții care au loc în sistem închis sunt reversibile.

Să considerăm reacția de oxidare a monoxidului de carbon de către dioxidul de azot într-un vas închis, la 300° C:



$$CO + NO_2 \rightleftarrows CO_2 + NO$$

La începutul reacției, vasul conține numai CO și NO_2. La circa 225° C, viteza reacției directe este:

$$v_1 = k_1 [NO_2] \cdot [CO]$$

Inițial nu este prezentă nici o moleculă de NO sau CO_2, așa că nu pot reforma reactanții ($v_2 = 0$). Totuși, îndată ce se formează produșii NO și CO_2, ei încep să reacționeze, viteza inițială fiind relativ mică, deoarece concentrațiile lor sunt mici. Cu toate acestea, cum reacția directă continuă, concentrațiile NO și CO_2 cresc și deci crește și viteza reacției inverse, la 225° C.

$$v_2 = k_2 [NO] \cdot [CO_2].$$

Cele două viteze de reacție v_1 și v_2 devin egale, condiție a stabilirii *echilibrului dinamic*.

$$v_1 = v_2$$

$$k_1 [NO_2] [CO] = k_2 [NO] [CO_2]$$

Raportând k_1:k_2 se obține o altă constantă, K, numită *constanta de echilibru*:

$$K = \frac{[NO] [CO_2]}{[NO_2] [CO]}$$

Constantele de viteză k_1 și k_2 sunt specifice pentru fiecare reacție la o anumită temperatură; *constanta de echilibru, K este specifică sistemului în echilibru la temperatura dată.*

Este important de reținut că în timp ce $v_1 = v_2$ la echilibru, concentrațiile molare ale reactanților și produșilor în amestec la echilibru nu sunt, de obicei, egale.

Cu toate acestea, concentrațiile individuale ale fiecărui reactant și produs rămân constante la echilibru, deoarece pe măsură ce oricare reactant începe să reacționeze el este folosit într-o reacție care se declanșează cu viteză egală în sens contrar.

Ș. TIAȚI CĂ?

Dioxidul de azot diluat are gust dulceag. Concentrat, atacă violent organele respiratorii și acționează asupra mușchilor inimii, provocând moartea. Amestecat cu oxidul de carbon este și mai toxic. Dioxidul de azot a fost propus ca dezinfectant și ca agent pentru decolorarea lânii.

Dioxidul de carbon în concentrație mică (1 la 100) nu este periculos. Inspirat în cantitate mare, provoacă moartea prin asfixie. Se utilizează ca forță motoare în torpile, pompe de incendiu, extinctoare de avion. Cea mai mare parte din dioxidul de carbon se folosește în industria alimentară, la transvazarea berei, la fabricarea băuturilor gazoase, la conservarea sucurilor nefermentate de fructe ș.a.

Pentru o reacție simplă de forma:

$$mA + nB \rightleftarrows xD + yE$$

constanta de echilibru se scrie:

$$K = \frac{[D]^x \cdot [E]^y}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

Relația reprezintă *legea acțiunii maselor* (Guldberg și Waage, 1863) și se enunță astfel:

Raportul dintre produsul concentrațiilor substanțelor rezultate din reacție și produsul concentrațiilor reactanților este constant, la $t°$ și p constante ($x = y = m = n$).

Valoarea constantei de echilibru este o măsură a echilibrului unei reacții. O valoare mare a constantei K arată că echilibrul este atins numai după ce reactanții A și B s-au transformat în cantitate mai mare în produșii D și E. Când valoarea constantei K este foarte mică (<< 1), echilibrul este atins numai dacă o cantitate mică de reactanți A și B se transformă în produșii D și E.

Dacă toate substanțele care participă la reacția de echilibru sunt gaze se poate scrie constanta de echilibru, K_p în funcție de presiunile parțiale ale fiecărei substanțe gazoase:

$$K_p = \frac{p_D^x \cdot p_E^y}{p_A^m \cdot p_B^n}$$

ȘTIAȚI CĂ?

Maximilian Cato Guldberg (1836-1902) - chimist și matematician norvegian - și Peter Waage (1833-1900) - chimist norvegian, readuc în lumina cercetării ideile uitate ale lui Claude Louis Bertholett. Ei își încep lucrările în 1864 și dau „legii acțiunii maselor" o formulare matematică elegantă. Este vorba de echilibrul dinamic, echilibrul conceput ca moment al mișcării chimice în două sensuri contrare. Echilibrul este atins când viteza mișcării într-un sens este egală cu viteza mișcării în sens opus.

PROBLEMĂ REZOLVATĂ*

ENUNȚ

Considerând o reacție în fază gazoasă

$$mA + nB \rightleftarrows xD + yE$$

Stabilește relația dintre K_c și K_p.

REZOLVARE

$$K_c = \frac{[D]^x \cdot [E]^y}{[A]^m \cdot [B]^n} \text{ și } K_p = \frac{p_D^x \cdot p_E^y}{p_A^m \cdot p_B^n}$$

$$pV = \nu RT;\ p = \frac{\nu RT}{V} = cRT$$

$$K_p = \frac{[D]^x (RT)^x \cdot [E]^y \cdot (RT)^y}{[A]^m (RT)^m \cdot [B]^n (RT)^n} = K_c \frac{RT^{x+y}}{RT^{m+n}}$$

$$K_p = K_c RT^{\Delta n}$$

Δn – variația numărului de moli ($\Delta n = x + y - m - n$)

Pentru reacțiile gazoase care au loc fără variația numărului de moli $K_c = K_p$.

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

ENUNȚ

Pentaclorura de fosfor, PCl_5, se utilizează în chimia organică drept agent de clorurare.

Dacă PCl_5 se încălzește se stabilește următorul echilibru:

$$PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

La presiune constantă, fracțiunea de PCl_5 disociată este α.

1. Scrie expresiile presiunilor parțiale ale acestor trei specii în funcția de α.

2. Determină constanta de echilibru în funcție de presiune (K_p).

3. Explică efectul scăderii presiunii asupra gradului de disociere și asupra K_p.

4. Disocierea PCl_5 este endotermă.

a. Explică efectul scăderii temperaturii asupra K_p.

b. Numește și enunță principiul folosit în explicație.

ȘTIAȚI CĂ?

- *Triclorura de fosfor incoloră* este o otravă violentă. La o concentrație de 0,004 mg/L aer provoacă moartea după șase ore.
- *Pentaclorura de fosfor* este solidă.
- *Clorul gazos* este un gaz dăunător sănătății. Introducerea clorului în apă este un mijloc de sterilizare a apei de băut și a apelor din bazinele de înot.

REZOLVARE

1.

	$PCl_5(g)$	$\rightleftarrows$	$PCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$
Echilibru	$1-\alpha$		α		α
Total	$1-\alpha+\alpha+\alpha = 1+\alpha$				
Presiunea parțială	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\cdot P$		$\frac{\alpha}{1+\alpha}\cdot P$		$\frac{\alpha}{1+\alpha}\cdot P$

2. $$K_P = \frac{P_{PCl_3}\cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{\alpha^2 P}{(1-\alpha)(1+\alpha)}$$

3. α crește; K_p nu se modifică, deoarece K_p este constantă la temperatură constantă.

4. K_p scade cu scăderea temperaturii; echilibrul se deplasează spre reacția exotermă.

Importanța practică a legii acțiunii maselor:

- se pot calcula concentrațiile tuturor componentelor unui sistem aflat în echilibru, la o anumită temperatură, dacă se cunosc constanta de echilibru și concentrațiile inițiale ale reactanților;

- se poate dirija echilibrul deplasându-l într-o direcție sau alta, prin modificarea condițiilor de reacție.

ABC Deplasarea echilibrului chimic. Principiul lui Le Châtelier

Influența concentrației asupra echilibrului chimic

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Studiul reacției dintre clorura de cupru (II) și iodura de potasiu

Efectuează experimentul următor și notează în tabel observațiile referitoare la modificarea culorii.

1. Toarnă 20 cm^3 soluție 0,02 M clorură de cupru (II) într-o pâlnie de separare și 1 cm^3 soluție diluată (0,1 M) de iodură de potasiu. Agită.
2. Adaugă 5 cm^3 cloroform (sau tetraclorură de carbon) și agită din nou.
3. Adaugă 5 cm^3 soluție concentrată de amoniac; agită.

Etapele de lucru	Culoarea	Sensul în care se deplasează echilibrul
1. $CuCl_2$ + KI		
2. Se adaugă cloroform sau tetraclorură de carbon	Strat apos ..... Strat organic	
3. Se adaugă soluție de amoniac	Strat apos ..... Strat organic	

Să interpretăm observațiile și să completăm rubrica referitoare la sensul în care se deplasează echilibrul în fiecare etapă.

1. $2\,CuCl_2 + 4KI \rightleftarrows \underset{\text{galben}}{2CuI} + 4KCl + I_2$

2. Cloroformul (sau tetraclorura de carbon) - solvent organic, extrage iodul din sistem și se va colora în violet; culoarea galbenă a stratului apos se intensifică (poate să apară chiar o soluție coloidală de culoare mai închisă). La adăugarea cloroformului scade concentrația iodului din sistemul apos și echilibrul se va deplasa spre formarea unor noi cantități atât de I_2 cât și de CuI.

3. Adăugarea amoniacului are ca efect decolorarea stratului organic și apariția unei culori albastre a stratului apos.

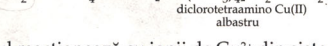
ȘTIAȚI CĂ?

- *Clorura bazică de cupru* se găsește în natură sub forma mineralului atacamit; formula acestuia este $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$. Se cunoaște un număr mare de cloruri bazice de cupru. Acestea sunt produse comerciale, folosite ca pesticide și fungicide. Clorura de cupru (II) se întrebuințează la prepararea unor coloranți (culori de anilină, violet de metil, ș.a.), drept catalizator, în pirotehnie pentru colorarea flăcărilor în verde.
- *Cloroformul* ($CHCl_3$) este un lichid cu miros caracteristic; este primul compus organic folosit ca narcotic (1848). Se folosește ca solvent pentru grăsimi și rășini, în fabricarea freonilor ș.a.

ȘTIAȚI CĂ?

Sărurile de cupru (II) au, în general, tendința de a reacționa în soluție cu amoniacul formând combinații complexe.

Ecuația reacției care a avut loc este:



$$CuCl_2 + 4NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4]Cl_2 + 4H_2O$$

diclorotetraamino Cu(II) albastru

Amoniacul reacționează cu ionii de Cu^{2+} din sistem și, de aceea, concentrația $CuCl_2$ scade. Echilibrul reacției se va deplasa spre formarea unei noi cantități de $CuCl_2$, ceea ce are ca urmare și trecerea iodului extras de cloroform înapoi, în faza apoasă.

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

1. Urmărește demonstrația experimentală: Într-un cristalizor care conține apă distilată și indicator universal (culoarea verde pentru mediu neutru) se barbotează CO_2, printr-un tub de aducțiune, preparat din carbonat de calciu și acid clorhidric concentrat.

2. Notează schimbarea de culoare.
Se încălzește cristalizorul cu apă.

3. Notează schimbarea de culoare.
Se barbotează din nou CO_2.

4. Notează culoarea obținută.

5. Formulează explicații pentru fiecare schimbare de culoare observată.

Concluzii

Creșterea concentrației unui component, într-o reacție de echilibru, deplasează echilibrul în sensul consumării componentului respectiv.
Scăderea concentrației unui component, într-o reacție de echilibru, deplasează echilibrul în sensul formării componentului respectiv.

Influența temperaturii asupra echilibrului chimic

DEMONSTRAȚIE EXPERIMENTALĂ

Studiul sistemului $2NO_2/N_2O_4$ (fig. 3.21)

Urmărește demonstrația experimentală și notează observațiile în tabel.
În trei baloane astupate cu dopuri de cauciuc se află dioxid de azot sau hipoazotidă, de culoare brun-roșcat și tetraoxid de diazot incolor, toate având aceeași intensitate.

1. Unul dintre baloane se introduce într-un pahar Berzelius care conține gheață pisată și sare, cel de-al doilea se

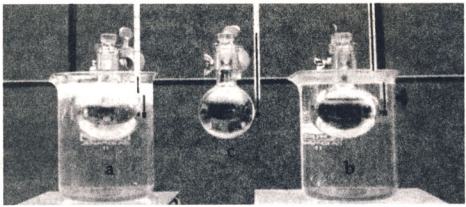


FIG. 3.21. Studiul reacției $2NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_4$.

introduce într-o baie de apă care fierbe, iar al treilea se păstrează la temperatura camerei.

2. Se introduce vasul conținând gazul decolorat în baia de apă și celălalt, în paharul cu gheață.

3. Se lasă apoi aceste două vase la temperatura camerei

$$\underset{\text{brun roșcat}}{2NO_2(g)} \underset{\Delta H>0}{\overset{\Delta H<0}{\rightleftarrows}} \underset{\text{incolor}}{N_2O_4(g)}$$

Culoarea la temperatura camerei	brun-roșcat
Culoarea după răcire	
Culoarea după încălzire	
Culoarea după revenire la temperatura camerei	

ȘTIAȚI CĂ?

Dioxidul de azot și tetraoxidul de diazot sunt în echilibru dependent de temperatură. În stare solidă, este prezent numai tetraoxidul de diazot (cristal incolor). În stare lichidă începe disocierea. În stare de vapori disocierea este totală la 140° C (culoare brună).

Reacția prin care se dimerizează hipoazotida este exotermă, iar procesul invers este endoterm.

Răcirea amestecului de NO_2, brun-roșcat + N_2O_4, incolor are ca efect decolorarea, adică creșterea cantității de tetraoxid de diazot (dimer). Este favorizată reacția exotermă (în care se cedează căldură, pentru a compensa scăderea temperaturii).

Încălzirea amestecului de NO_2, brun-roșcat + N_2O_4, incolor are ca efect intensificarea culorii, deoarece crește cantitata de hipoazotidă. Este favorizată reacția endotermă (în care se absoarbe căldură, pentru a diminua căldura primită prin încălzire).

Concluzii

Creșterea temperaturii unui sistem aflat în echilibru deplasează echilibrul înspre reacția endotermă.

Scăderea temperaturii deplasează echilibrul înspre reacția exotermă.

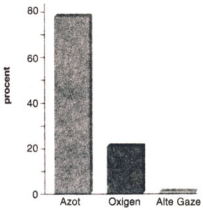


FIG. 3.22.
Azotul reprezintă circa 80% (volume) din aer.

Echilibrele nuloterme, în care nu au loc efecte termice măsurabile nu sunt influențate de variația temperaturii.

Influența presiunii asupra echilibrului chimic

În atmosferă există o rezervă aproape inepuizabilă de azot (fig. 3.22), care se poate folosi pentru fabricarea industrială a amoniacului. Ecuația reacției este:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Este vorba de o reacție de echilibru care se produce cu degajare de căldură și cu micșorare de volum.

Putem stabili care sunt condițiile optime pentru creșterea randamentului de obținere a amoniacului?

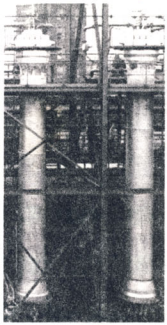
Reacția de formare a amoniacului este exotermă și este favorizată de scăderea temperaturii, dar care scade viteza de reacție, fenomen nedorit. De aceea, temperatura nu poate fi scăzută prea mult; se lucrează la circa 500° C, în prezența unui catalizator care mărește viteza de stabilire a echilibrului.

Formarea amoniacului are loc cu micșorarea volumului, adică numărul de moli de gaz scade de la 4 moli la 2 moli. Conform principiului Le Châtelier, o presiune înaltă determină creșterea cantității de amoniac, echilibrul deplasându-se înspre sinteza amoniacului (fig. 3.23.b).

La noi în țară, amoniacul se fabrică la presiunea de 300 at și 500° C. Pentru mărirea vitezei de reacție se folosesc catalizatori. Cel mai bun, din cei peste 10 000 încercați, este un catalizator de fier, care conține patru activatori: Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2.

Catalizatorii nu au influență asupra echilibrului chimic; ei modifică în egală măsură atât viteza reacției directe cât și viteza reacției inverse.

a.



b.

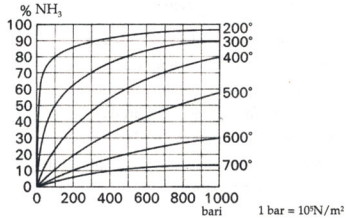


Fig. 3.23. Fabricarea amoniacului
a. reactor de sinteză a NH_3; **b.** procentul de amoniac crește cu creșterea presiunii .

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

1. Răstoarnă un sifon și apasă clema pentru deschidere.
2. Notează ce observi.
3. Adu sistemul în poziție normală și constată apariția efervescenței.
4. Explică de ce se produce efervescența.

ȘTIAȚI CĂ?

Acidul carbonic nu poate fi izolat din sifon. La încălzire sau concentrare, soluția elimină tot dioxidul de carbon dizolvat.

Concluzii

Presiunea influențează reacțiile de echilibru care au loc cu modificarea volumului.
La creșterea presiunii, echilibrul se deplasează în sensul diminuării acesteia, adică spre formarea componenților cu volum mai mic.
La scăderea presiunii, echilibrul se deplasează în sensul creșterii presiunii, adică spre formarea componenților cu volum mai mare.

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

1. Determină expresiile K_c și K_p pentru reacția de sinteză a amoniacului considerând că reacționează a moli H_2 și b moli N_2.
2. Stabilește relația dintre aceste două constante.

Principiul lui Le Châtelier se enunță astfel:

Dacă asupra unui sistem aflat în echilibru se exercită o modificare din exterior, echilibrul se deplasează în sensul diminuării acestei modificări.

Deplasarea echilibrului chimic în conformitate cu principiul lui Le Châtelier este sintetizată astfel:

Modificarea exercitată	Direcția în care se deplasează echilibrul
Creșterea concentrației unui reactant	Sens direct
Scăderea concentrației unui reactant	Sens invers
Creșterea concentrației unui produs	Sens invers
Scăderea concentrației unui produs	Sens direct
Creșterea volumului sau scăderea presiunii	Spre reacția în care crește numărul de moli
Scăderea volumului sau creșterea presiunii	Spre reacția în care scade numărul de moli
Creșterea temperaturii	Spre reacția endotermă
Scăderea temperaturii	Spre reacția exotermă
Adăugarea de catalizator	Nu se modifică

ECHILIBRE IONICE

ABC Electroliți. Conductibilitatea electrică a electroliților.
ABC Grad de ionizare

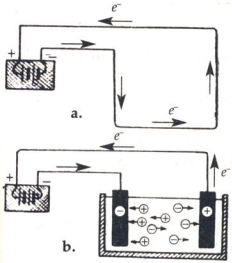


FIG. 3.24.
Trecerea curentului electric prin: **a.** metale; **b.** soluții de electroliți.

Substanțele se comportă diferit când sunt supuse acțiunii curentului electric. *Substanțele care conduc curentul electric se numesc conductori.* Modul în care aceste substanțe conduc curentul este diferit.

Se cunosc *conductori electronici* (metalele conduc curentul electric prin intermediul electronilor) și *conductori ionici* sau *electroliți* care conduc curentul electric prin intermediul ionilor mobili (fig. 3.24.).

Electroliții conduc curentul electric numai în soluție sau topitură. În stare solidă electroliții nu conduc curentul, pentru că ionii nu sunt mobili. De aceea, *prin electrolit se înțelege, de obicei, soluția sau topitura unui acid, bază sau sare.*

În anul 1887, Svante Arrhenius a elaborat *teoria disociației electrolitice* potrivit căreia sărurile, acizii și bazele se disociază în ioni prin simpla dizolvare în apă.

Disocierea electrolitică este un proces reversibil; între numărul de molecule disociate și numărul ionilor din soluție se stabilește un echilibru; măsura cantitativă a acestei stări este *gradul de ionizare (disociere)* notat cu α.

SVANTE AUGUST ARRHENIUS (1859-1927)
Chimist și fizician suedez. A elaborat teoria disociației electrolitice. A cercetat modul în care legile chimiei și ale fizicii guvernează procesele biologice din organismele vii

$$\alpha = \frac{\text{numărul de molecule ionizate (disociate)}}{\text{numărul total de molecule dizolvate}}$$

Pentru același electrolit, α crește cu creșterea diluării soluției; la diluții mari, electrolitul este total ionizat (α= 1).

DEMONSTRAȚIE EXPERIMENTALĂ
Migrarea ionilor în soluție apoasă

1. Se realizează montajul din figura 3.25.

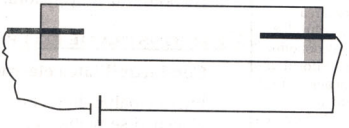


Fig.3. 25.
Migrația ionilor.

2. În tubul astupat la un capăt cu dop străbătut de un electrod din grafit se introduc 1 cm^3 soluție de iodură de potasiu, 1 cm^3 soluție de amidon, o picătură de soluție alcoolică de fenolftaleină și se umple cu apă distilată.

3. Se astupă și celălalt capăt al tubului cu un dop străbătut de un alt electrod din grafit și se omogenizează conținutul prin răsturnare.

4. Se conectează tubul la o sursă de curent continuu (maximum 24 V).

- Ce modificări de culoare apar și unde?
- Care este cauza acestor modificări de culoare?

În urma reacției se formează iod la anod, unde apare culoarea albastră, iar în spațiul catodic apare culoarea roșie, caracteristică mediului bazic.
Aceste modificări de culoare evidențiază faptul că ionii din soluția apoasă de iodură de potasiu sunt mobili și migrează spre electrozii de semn opus.
Iodura de potasiu conține ioni mobili în soluție apoasă.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Conductibilitatea electrică a electroliților

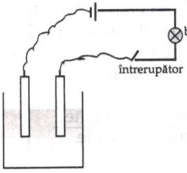


FIG. 3.26. Conductibilitatea electrică a electroliților

1. Într-un pahar Berzelius cu volumul de 150 cm^3 introdu 50 cm^3 soluție de electrolit pe care îl ai la dispoziție. În aceasta imersează doi electrozi de grafit conectați la o sursă de curent continuu de maximum 24 V. În circuit leagă în serie un bec de 6–12 V și un întrerupător (fig. 3.26.).
Se constată că becul nu luminează.
Închide întrerupătorul. Becul luminează, ceea ce demonstrează că în soluția de electrolit se află ioni mobili care asigură trecerea curentului electric.

2. Repetă experiența înlocuind paharul Berzelius cu altul în care se află alcool.
De ce nu luminează becul nici când se închide întrerupătorul?
Alcoolul nu conține ioni.

ȘTIAȚI CĂ?

Acidul acetic (CH_3–COOH) rezultă sub formă de soluții apoase diluate (3-15%) prin fermentarea oxidativă a soluțiilor diluate de alcool etilic (etanol) cu ajutorul unor bacterii din aer. Acidul acetic anhidru este numit glacial, deoarece la temperatura ambiantă se solidifică.

DEMONSTRAȚIE EXPERIMENTALĂ

Conductibilitatea electrică a acidului acetic

Într-un pahar Berzelius se introduc 50 cm^3 acid acetic glacial și se realizează un circuit electric ca în experiențele anterioare.
La închiderea circuitului se constată că becul nu luminează.

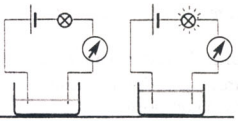


FIG. 3.27. Conductibilitatea acidului acetic crește cu diluția.
a. acid acetic glacial
b. acid acetic diluat

Se toarnă treptat apă distilată, se agită cu atenție cu o baghetă de sticlă și se urmărește becul.
Se constată că becul luminează din ce în ce mai intens, pe măsură ce crește diluția (fig.3.27).
În funcție de valorile gradului de ionizare, *electroliții se pot clasifica în electroliți tari, medii și slabi.*
Teoria disociației electrolitice a lui Svante Arrhenius s-a dovedit corectă numai pentru electroliții slabi care, în general, sunt neionizați și pun în libertate puțini ioni când sunt dizolvați.
Electroliții tari sunt alcătuiți din ioni în toate stările de agregare.
Dizolvarea electroliților tari are ca efect separarea ionilor, nu disocierea.

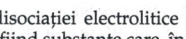
ABC Acizi și baze în soluții apoase

acidus — acru (latină)
basis — bază, fundament (latină)

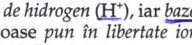
Numele de acid și de bază au fost folosite pentru prima dată de O. Tachenius în secolul al XVII-lea.
R. Boyle a încercat să definească acizii și bazele folosindu-se de unele constatări experimentale despre acizi și baze.

Acizi	Baze
• substanțe cu gust acru • schimbă culoarea indicatorilor • produc efervescența carbonaților • reacționează cu multe metale • se neutralizează cu baze	• substanțe cu gust leșietic • schimbă culoarea indicatorilor • unsuroase la pipăit • se neutralizează cu acizi

De-a lungul timpului, noțiunile de *acid* și *bază* s-au modificat.
Teoria disociației electrolitice a lui Arrhenius definește *acizii* ca fiind substanțe care, în soluții apoase *pun în libertate ioni de hidrogen* (H^+), iar *bazele*, ca substanțe care în soluții apoase *pun în libertate ioni hidroxid* (HO^-). *În stare pură (în absența apei), acizii și bazele nu sunt substanțe disociate și nu conduc curentul electric, sau îl conduc foarte slab.* În soluție apoasă sunt bune conducătoare de electricitate.



$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$$



$$NaOH \rightleftarrows Na^+ + HO^-$$

Această teorie a fost completată de Wilhelm Ostwald.

ȘTIAȚI CĂ?

- *Acidul clorhidric* este unul dintre acizii cei mai folosiți. Împreună cu zincul se întrebuințează sub numele de „apă tare" pentru lipit metale.
- *Hidroxidul de sodiu* atacă puternic pielea și carnea (sodă caustică). Se folosește la prepararea unui număr mare de compuși anorganici și organici.

Teoria lui Arrhenius are *foarte mare importanță științifică* deoarece:

- a introdus noțiuni clare din punct de vedere calitativ;
- a permis ordonarea și clasificarea cunoștințelor despre acizi și baze și s-a putut prevedea comportarea lor;
- s-au putut calcula mărimi cantitative în funcție de care se poate aprecia tăria acizilor și bazelor (grad de ionizare);
- a introdus ca idee nouă autoionizarea solventului.

Cu toate acestea, *teoria lui Arrhenius* are și o serie de *limite*:

- consideră că reacțiile acido-bazice au loc numai în soluții apoase;
- unii compuși care prezintă proprietăți de acid în apă, nu ionizează în solvenți nepolari (benzen) și totuși sunt considerați acizi;
- există substanțe care nu conțin hidrogen sau grupe –OH în moleculă, dar formează soluții acide (SO_3) sau bazice (NH_3) prin dizolvare în apă, substanțe care nu pot fi clasificate conform acestei teorii.

Deci acizii și bazele nu pot fi definite simplu ca substanțe care disociază în apă cu formare de ioni H^+ și respectiv ioni HO^-.

Explicarea comportării acizilor și bazelor a dus la elaborarea multor teorii, cercetarea continuând și astăzi.

ABC *Teoria protolitică a acizilor și bazelor. Reacții cu transfer de protoni*

JOHANNES NIKOLAUS BRÖNSTED (1879-1947)
Chimist și fizician danez. A dezvoltat o teorie proprie asupra acizilor și bazelor. A studiat cinetica chimică și cataliza.

Independent unul de celălalt, J.N. Brönsted și T.M. Lowry au ajuns la concluzia că *acizii* sunt *substanțe capabile de a ceda protoni*, iar *bazele* sunt *substanțe capabile de a accepta protoni*.

Cele două reacții se implică reciproc; acidul cedând un proton se transformă în bază conjugată; baza acceptând un proton de la acid se transformă în acid conjugat:

$$\underset{\text{acid}}{HCl} + \underset{\text{bază}}{H_2\ddot{O}:} \rightarrow \underset{\substack{\text{acid conjugat}\\ \text{bazei apă}}}{H_3O^+} + \underset{\substack{\text{bază conjugată}\\ \text{acidului HCl}}}{Cl^-}$$

$$\underset{\text{bază}}{\ddot{N}H_3} + \underset{\text{acid}}{H_2\ddot{O}:} \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows \underset{\substack{\text{acid conjugat}\\ \text{bazei } NH_3}}{\overset{+}{N}H_4} + \underset{\substack{\text{bază conjugată}\\ \text{acidului } H_2O}}{HO^-}$$

Caracterul acido-bazic al unor soluții se determină cu substanțe care-și schimbă culoarea în mediu acid sau bazic, numite indicatori acido-bazici (tabelul 3.2.). Schimbarea culorii indicatorilor este determinată de schimbarea structurii lor.

Tabelul 3.2.

Indicatorii uzuali și culorile lor în mediu acid și bazic

Denumirea indicatorului	Culoarea	
	în mediu acid	mediu bazic
Fenolftaleină	incolor	roșu carmin
Turnesol	roșu deschis	albastru
Roșu de metil	roșu	galben
Albastru de brom timol	galben	albastru

ABC Acizi tari și acizi slabi. Constantă de aciditate

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Evidențierea caracterului acid folosind indicator universal

În patru eprubete se află câte 2 cm^3 soluție de acid clorhidric, sifon, suc de lămâie și oțet.

1. Introdu în fiecare eprubetă câte o bucată mică de hârtie indicator universal.

2. Notează culorile observate în tabel.

Nr. eprubetei	Soluția	Culoarea	Concluzia
1	acid clorhidric		
2	sifon		
3	suc de lămâie		
4	oțet		

Scăderea intensității culorii indicatorului în cele patru eprubete demonstrează că aceste substanțe au caracter acid diferit, adică gradul lor de ionizare este diferit: acidul clorhidric care ionizează cel mai mult – este un *acid foarte tare*.

ȘTIAȚI CĂ?

Lămâia conține acid citric în concentrație de până la 10%. Acidul citric se mai găsește în portocale, zmeură, coacăze ș.a. Acidul citric se produce prin degradarea oxidativă a zaharurilor în celulele animale. Acidul citric se folosește la obținerea de preparate farmaceutice, limonade și bomboane.

Acidul acetic (oțetul este o soluție diluată care conține acid acetic) ionizează mai puțin, este un acid slab.
Potrivit teoriei protolitice se poate scrie ecuația corespunzătoare ionizării acestuia:

$$\underset{\text{acid}}{CH_3-COOH} + \underset{\text{bază}}{H_2O}: \rightleftarrows CH_3-COO^- + H_3O^+$$

Determinarea constantei de aciditate se face, teoretic, aplicând legea acțiunii maselor.

$$K_c = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]\cdot[H_2O]}$$

Să considerăm că inițial există 1 mol de acid acetic din care ionizează în apă α moli, astfel încât la echilibru vor exista următoarele concentrații:

	CH_3-COOH	$\rightleftarrows$ CH_3-COO^-	$+ H_3O^+$
ν inițial	1 mol	–	–
ν consumat	α	–	–
ν echilibru	$1-\alpha$	α	α
concentrația molară la echilibru, în volumul V	$\frac{1-\alpha}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$

Aplicând legea acțiunii maselor se obține:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{\frac{\alpha}{V}\cdot\frac{\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$$

În cazul soluțiilor diluate, concentrația apei se consideră practic constantă și poate fi inclusă în constanta de echilibru; produsul $K_c\cdot[H_2O]$ se notează K_a și este definit *constantă de aciditate*; *K_a este o măsură a tăriei acizilor slabi.*
Considerând raportul 1/V ca reprezentând concentrația molară (moli/L) a soluției de acid (c), se obține:

$$\boxed{K_a = \frac{\alpha^2\cdot c}{1-\alpha}}$$

Expresia reprezintă *legea diluției*, (W. Ostwald, 1888); această lege stabilește relația dintre constanta de aciditate a acidului K_a, gradul de disociere (ionizare) α și concentrația unui electrolit slab, *c*. Pentru electroliții foarte slabi, α este foarte mic și se poate aprecia $(1-\alpha) = 1$. Deci,

$$\boxed{K_a = \alpha^2 c.}$$

Wilhelm Friedrich Ostwald (1853-1932) Chimist german. A studiat condițiile echilibrului chimic și viteza de reacție. A pus bazele teoretice ale electrochimiei.

Tăria acizilor se exprimă de obicei cu ajutorul constantei de aciditate, care rămâne practic constantă (tabelul 3.3.) la diferite concentrații (Anexa 3).

Tabelul 3.3.

Gradul de ionizare și constanta de aciditate ale acidului acetic la diferite concentrații

Concentrația molară (moli/L)	Gradul de ionizare α	Constanta de aciditate $K_a = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$
10^{-3}	0,0585	$1,82 \cdot 10^{-5}$
10^{-2}	0,0419	$1,83 \cdot 10^{-5}$
10^{-1}	0,0136	$1,86 \cdot 10^{-5}$
$2 \cdot 10^{-1}$	0,00954	$1,87 \cdot 10^{-5}$

Aceste lichide conțin acid fosforic.
Acidul fosforic se folosește în industria ceramică fină pentru smalțuri, în industria textilă ca mordant la imprimarea și colorarea țesăturilor, în stomatologie pentru chituri de plombe.

Acizii care pot ceda mai mulți protoni se numesc *poliprotici sau polibazici*. Ionizarea acestor acizi se face în trepte succesive, în prima treaptă are loc o ionizare puternică, iar în celelalte trepte ionizarea se produce într-o măsură mult mai mică. De aceea, prima constantă de ionizare (parțială) este mult mai mare decât a doua și aceasta decât a treia ($K_1 > K_2 > K_3 \ldots K_n$).
Constantele de ionizare succesive $K_1 : K_2 : K_3$ se află, în general, în raportul $1 : 10^{-5} : 10^{-10}$.
Ionizarea acidului fosforic, triprotic (tribazic), are loc în trei trepte; tăria acidului în fiecare treaptă se apreciază în funcție de valorile constantelor parțiale de aciditate:

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_2PO_4^- \quad K_{a_1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$$
$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HPO_4^{2-} \quad K_{a_2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$
$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + PO_4^{3-} \quad K_{a_3} = 4,8 \cdot 10^{-13}$$

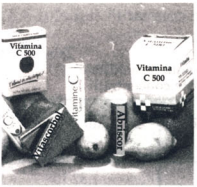
Prima treaptă de ionizare a acizilor poliprotici (polibazici) apare în soluții mai concentrate, în timp ce următoarele apar numai în soluții mai diluate.
Constanta de aciditate totală a unui acid polibazic este egală cu produsele constantelor parțiale.

$$K_a = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3}$$

În cazul acidului fosforic,

$$K_a = 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 4,8 \cdot 10^{-12} = 2,23 \cdot 10^{-21}$$

În funcție de valoarea constantei de aciditate, *acizii pot fi clasificați în acizi foarte slabi, acizi slabi, acizi tari și acizi foarte tari* (tabelul 3.4.)



Acidul ascorbic sau vitamina C este prezent în fructe.

Tabelul 3.4.

Clasificarea acizilor în funcție de valoarea constantei de aciditate (K_a)

Valoarea K_a	10^{-7}–10^{-11}	10^{-4}–10^{-7}	10^{-2}–10^{-3}	>>10^{8}
Tăria acidului	foarte slab	slab	tare	foarte tare

Astfel, acidul fosforic este un acid tare, în prima treaptă de ionizare, slab în a doua treaptă și foarte slab în a treia treaptă de ionizare.

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

1. Explică de ce variază atât de mult valorile celor trei constante de aciditate ale acidului fosforic.

2. Clasifică acizii după tărie, folosindu-te de informațiile din tabelul 3.5.

Tabelul 3.5

Constantele de ionizare ale unor acizi în soluție apoasă

Denumirea acidului	Formula moleculară a acidului	Formula moleculară a acidului K_{a_1}	K_{a_2}
Acid clorhidric	HCl	∞	
Acid fluorhidric	HF	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$	
Acid azotos	HNO_2	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	
Acid acetic	$CH_3 — COOH$	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$	
Acid cianhidric	HCN	$7{,}2 \cdot 10^{-10}$	
Acid sulfuric	H_2SO_4	∞	$2 \cdot 10^{-2}$
Acid sulfuros	H_2SO_3	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$
Acid sulfhidric	H_2S	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$
Acid carbonic	H_2CO_3	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	$5{,}7 \cdot 10^{-11}$
Acid oxalic	$HOOC — COOH$	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$5{,}2 \cdot 10^{-5}$

ȘTIAȚI CĂ?

Acidul oxalic este un acid organic răspândit în materiile vegetale sub formă de sare de măcriș. Sarea de măcriș se poate folosi la scoaterea petelor de rugină.
Oxalatul de calciu se depune uneori, din urină, cu formare de calculi sau litiază.

Acizii foarte tari sunt specii chimice care nu pot exista în soluție apoasă sub formă de molecule, deoarece trec instantaneu în bazele conjugate*. Dacă într-o soluție apoasă se găsește un mol HCl la un litru, va exista 1 mol H_3O^+ provenit din reacția de ionizare; deci $[H_3O^+]$ = concentrația inițială a acidului.

*Fiecărui acid îi corespunde o bază conjugată; fiecărei baze îi corespunde un acid conjugat.

ABC Baze tari și baze slabe. ABC Constantă de bazicitate

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Evidențierea caracterului bazic folosind indicator universal

1. În două eprubete se află câte 2 cm^3 soluție de hidroxid de sodiu, respectiv amoniac.

2. Introdu în fiecare eprubetă câte o bucată mică de hârtie indicator universal.
Notează culorile observate în tabel:

Nr. eprubetei	Soluția	Culoarea	Concluzia
1	hidroxid de sodiu		
2	amoniac		

Soluțiile din cele două eprubete au caracter bazic diferit, adică au grad de ionizare diferit; *hidroxidul de sodiu care este total ionizat este o bază foarte tare.*
Soluția de amoniac ionizează puțin, este o bază slabă. Ecuația reacției de ionizare se notează simplificat:

$$BOH \rightleftarrows B^+ + HO^-$$

$$K_b = \frac{[B^+] \cdot [HO^-]}{[BOH]}$$

Bazele tari sunt caracterizate prin valori foarte mari ale constantei de bazicitate, în timp ce bazele slabe au o valoare mică a acesteia (Anexa 3). Bazele tari sunt specii care în soluție apoasă există numai sub formă de ioni. Dacă într-un litru soluție apoasă se află un mol de bază, atunci există un mol de ioni bază. Concentrația ionilor bazei este egală cu concentrația inițială a bazei.

Reacțiile acid-bază în soluție apoasă au loc cu transfer de protoni și se numesc *reacții protolitice*.

Teoria protolitică atribuie proprietăți acido-bazice substanțelor care pot ceda sau accepta protoni:

$$\underset{\text{acid}}{A_1} - H^+ \rightleftarrows \underset{\text{bază conjugată}}{B_1}$$

$$\underset{\text{bază}}{B_2} + H^+ \rightleftarrows \underset{\text{acid conjugat}}{A_2}$$

ȘTIAȚI CĂ?

- *Hidroxidul de sodiu* se întrebuințează în industria săpunului, hârtiei, mătăsii artificiale, celulozei. Fibrele de celuloză tratate cu hidroxid de sodiu (mercerizare) capătă un luciu asemănător luciului mătăsii și o rezistență mai mare.
- *Amoniacul* constituie materia primă pentru fabricarea unor materiale plastice și fibre sintetice, explozive, coloranți, ca neutralizant în industria petrolului. Fiind un dizolvant, amoniacul se folosește sub formă de soluție în vopsitorii textile și în curățătorii chimice.

Protonii nu pot exista liberi în soluție. Protonul are dimensiuni mici, ($r = 10^{-15}$m) comparativ cu razele celorlalți ioni ($r = 10^{-10}$ m); el creează un câmp electric extrem de intens în jurul său și se combină cu orice pereche de electroni neparticipanți ai atomilor moleculelor sau ionilor care posedă asemenea electroni; se formează o legătură covalent coordinativă cu aceasta. *În soluție apoasă, protonul există sub formă de ion hidroniu sau oxoniu*. Totdeauna sunt cuplate două reacții cu transfer de proton de la o substanță la alta prin intermediul apei:

$$\underset{\text{acid 1}}{HA} + \underset{\text{bază 2}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{baza conjugată acidului 1}}{A^-} + \underset{\text{acid conjugat bazei 2}}{H_3\overset{+}{O}}$$

Exemple

Acid 1	+	Bază 2	⇄	Bază 1	+	Acid 2
H_2SO_4		H_2O		HSO_4^-		H_3O^+
CH_3COOH		H_2O		CH_3COO^-		H_3O^+
NH_4^+		H_2O		NH_3		H_3O^+
HSO_4^-		H_2O		SO_4^{2-}		H_3O^+

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

Analizează tabelul de mai jos care evidențiază acizii și bazele lor conjugate.

ACID	=	H^+	+	BAZĂ CONJUGATĂ	K_a mol/L
H_3O^+ (aq)				H_2O (l)	1,0
H_2SO_3 (aq)				HSO_3^- (aq)	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$
HSO_4^- (aq)				SO_4^{2-} (aq)	$1 \cdot 10^{-2}$
H_3PO_4 (aq)				$H_2PO_4^-$ (aq)	$7{,}9 \cdot 10^{-3}$
HF (aq)				F^- (aq)	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$
HNO_2 (aq)				NO_2^- (aq)	$4{,}7 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH (aq)				$CH_3\text{–}COO^-$ (aq)	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
H_2CO_3 (aq)				HCO_3^- (aq)	$4{,}3 \cdot 10^{-7}$
$H_2PO_4^-$ (aq)				HPO_4^{2-} (aq)	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$
NH_4^+ (aq)				NH_3 (aq)	$5{,}6 \cdot 10^{-10}$
HCO_3^- (aq)				CO_3^{2-} (aq)	$4{,}8 \cdot 10^{-11}$
HPO_4^{2-} (aq)				PO_4^{3-} (aq)	$4{,}4 \cdot 10^{-13}$
H_2O(l)				HO^- (aq)	$1 \cdot 10^{-14}$

crește tăria acidului ↑

crește tăria bazei ↓

Răspunde la următoarele cerințe:

1. Care este acidul cel mai tare în soluție apoasă?

2. Care este acidul cel mai slab?

3. Compară tăria acidului acetic cu tăria acidului carbonic.

4. Care este baza cea mai tare în soluție apoasă?

5. Ce relație se poate stabili între tăria unui acid și baza lui conjugată?

Compară răspunsurile tale cu informațiile următoare:
Acidul cel mai tare în soluție apoasă este ionul hidroniu (H_3O^+).
Acidul cel mai slab este apa.
Acidul acetic este mai tare decât acidul carbonic.
Baza cea mai tare în soluție apoasă este ionul hidroxid, HO^-.

Unui acid tare îi corespunde o bază conjugată slabă și invers.

Concluzie

Acizii pot fi molecule neutre, cationi, anioni.

ABC Ionizarea apei. Noțiunea de *p*H

Apa este o substanță pe care o considerăm neionizată. Reacțiile acido-bazice studiate demonstrează că în prezența acizilor apa acceptă un proton de la aceștia; *apa este o bază*. În prezența unei baze, apa cedează un proton bazei; *apa este un acid*. *Apa este un solvent amfiprotic sau amfoter* (fig. 3.28.). Se poate scrie ecuația corespunzătoare unui transfer de proton de la o moleculă de apă la alta, adică o reacție de autoprotoliză:

$$\underset{\text{acid slab 1}}{H_2O} + \underset{\text{bază slabă 2}}{H_2\ddot{O}:} \rightleftarrows \underset{\text{bază conjugată tare 1}}{H\bar{O}} + \underset{\text{acid conjugat tare 2}}{H_3O^+}$$

Aplicând legea acțiunii maselor, se obține:

$$K_c = \frac{[H_3O^+] \cdot [HO^-]}{[H_2O]^2}$$

Concentrația în molecule de apă neionizate este foarte mare față de concentrația ionilor săi și de aceea poate fi considerată constantă.

Se notează $K_w = K_c \cdot [H_2O]^2$

La 25° C

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = 10^{-14}\ mol^2/L^2$$

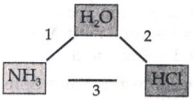


FIG. 3.28.
Caracterul amfoter al apei.
1. Apa-acid.
2. Apa-bază.
3. HCl-acid

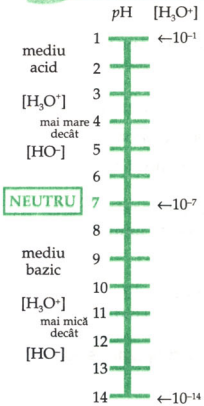


FIG. 3.29. Clasificarea soluțiilor în funcție de *p*H

K_w reprezintă produsul ionic al apei și pentru apa pură, la 25° C, are o valoare constantă.

Produsul ionic al apei depinde de temperatură (tabelul 3.6.)

Tabelul 3.6.

Variația produsului ionic al apei cu temperatura

t° C	0	18	25	50	100
$K_w \cdot 10^{14}$ $\frac{moli^2}{L^2}$	0,116	0,608	1,103	5,954	59,29

În apa pură $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7}$ moli/L.

Cunoscând produsul ionic al apei și una dintre concentrațiile ionilor săi, se poate determina concentrația celuilalt:

$$[H_3O^+] = [H^+] = \frac{10^{-14}}{[HO^-]} \qquad [HO^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]}$$

Soluțiile pot fi clasificate în funcție de concentrația ionilor de hidrogen în soluții acide, neutre și bazice (fig. 3.29).

$[H_3O^+] > 10^{-7}$ soluții acide
$[H_3O^+] = 10^{-7}$ soluții neutre
$[H_3O^+] < 10^{-7}$ soluții bazice.

Acizii tari monobazici și bazele tari monoacide sunt total ionizate; pentru astfel de substanțe concentrațiile molare sunt egale cu valorile concentrațiilor ionilor din soluție:

o soluție de HCl 1 M are $[H_3O^+] = 1$ M
o soluție de NaOH 0,1 M are $[HO^-] = 0,1$ M

Concentrația ionilor de hidrogen se poate exprima mai comod folosindu-se un „simbol" numit *p*H. În modul cel mai simplu, *p*H-ul (p) sau exponentul de hidrogen (H) se exprimă prin exponentul cu semn schimbat al concentrației ionilor H_3O^+.

$$[H_3O^+] = [H^+] = 10^{-x} \qquad pH = x$$

Exemple:

$[H_3O^+[= 10^{-13}$ *p*H = 13 soluție bazică
$[H_3O^+] = 10^{-7}$ pH = 7 soluție neutră
$[H_3O^+] = 10^{-1}$ *p*H = 1 soluție acidă

Simbolul *p*H a fost introdus de biochimistul danez Söre Peter Lauritz Sörensen care a propus și scara de aciditați și bazicitați cunoscută sub numele de „scara lui Sörensen". Analog se definește și simbolul *p*OH.

$$[HO^-] = 10^{-y} \qquad pOH = y$$

SÖRE PETER LAURITZ SÖRENSEN (1868–1939) Biochimist danez. A propus noțiunea de *p*H. A studiat proteinele solubile.

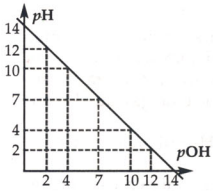


FIG. 3.30.
Suma *p*H și *p*OH în soluție apoasă este egală cu 14.

Exemplu: $[HO^-] = 10^{-9}$ $pOH = 9$
Între *p*H și *p*OH există relația:

$$pH + pOH = 14$$

așa cum se poate observa din figura 3.30.
Tabelul 3.7. redă relația între $[H_3O^+]$, $[HO^-]$, *p*H și *p*OH și caracterul unor soluții.

Tabelul 3.7.

Relația între concentrațiile ionilor apei, *p*H, *p*OH și caracterul acido-bazic al unor soluții

$[H_3O^+]$	*p*H	$[HO^-]$	*p*OH	Exemple de soluții	
10^0 sau 1	0	10^{-14}	14	→ 1M HCl	Puternic acide
10^{-1}	1	10^{-13}	13		
10^{-2}	2	10^{-12}	12	← Suc de lămâie	
10^{-3}	3	10^{-11}	11	← 1M CH_3COOH ← Aciditatea stomacului	
10^{-4}	4	10^{-10}	10	← Vin	
10^{-5}	5	10^{-9}	9	← Apă distilată ← Cafea	
10^{-6}	6	10^{-8}	8		
10^{-7}	7	10^{-7}	7		Neutre
10^{-8}	8	10^{-6}	6	← Apă ← Sânge ← Lapte	
10^{-9}	9	10^{-5}	5	← Bicarbonat de sodiu	
10^{-10}	10	10^{-4}	4	← $Mg(OH)_2$	
10^{-11}	11	10^{-3}	3		
10^{-12}	12	10^{-2}	2		
10^{-13}	13	10^{-1}	1		
10^{-14}	14	10^0 sau 1	0	→ 1M NaOH	Puternic bazice

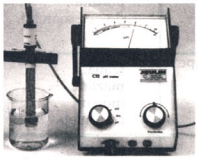


FIG. 3.31. *p*H-metru

FIG. 3.32. Hârtie indicator de *p*H

În industrie, medicină, agricultură se folosesc soluții sau hârtii indicator universal de *p*H, dar și unele aparate, numite *p*H-metre (fig. 3.31) pentru determinarea caracterului acid sau bazic al probelor cercetate.
Indicatorul universal este un amestec de doi sau mai mulți indicatori, care se colorează diferit în funcție de *p*H, fiecare dintre indicatori în domeniul său.
Hârtiile indicator universal sunt însoțite de o scară de culori martor în dreptul cărora este notată valoarea *p*H-ului corespunzător (fig. 3.32.).

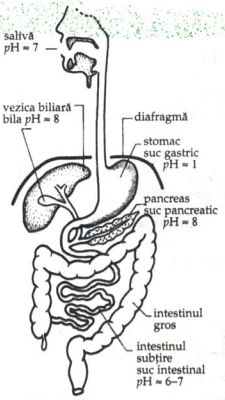


FIG. 3.33. Valorile *p*H-ului în organismul uman

Importanța pH-ului

Determinarea practică a *p*H-ului are o mare importanță. În organismul animal, procesele fiziologice au loc la un anumit *p*H. Enzimele (biocatalizatorii) acționează fiecare la un anumit *p*H. Sângele și lichidele biologice au *p*H constant în toate organele.

Figura 3.33. prezintă valorile *p*H-ului în organismul uman.

În practica medicală se determină *p*H-ul pentru lichidele biogene.

În agricultură, solurile sunt caracterizate din punct de vedere al *p*H-ului (tab. 3.8.).

Tabelul 3.8.

Clasificarea solurilor în funcție de *p*H

Valoarea *p*H-ului	Tipul solului	Exemple de culturi
4,5	foarte puternic acid	
4,6 – 5,5	puternic acid	
5,6 – 6	acid	cartof, ridiche, pătrunjel
6,1 – 6,7	slab acid	fasole, porumb, floarea soarelui, tomate
6,8 – 7,1	neutru sau aproape neutru	țelină, mazăre, morcov, castraveți
7,2 – 7,5	slab bazic	
7,6 – 8,3	moderat bazic	
8,4 – 9	puternic bazic	

Cele mai multe plante de cultură nu se dezvoltă la *p*H sub 4,5 sau peste 9.

Unele plante sunt foarte sensibile la variații ale *p*H-ului (grâul, inul, trifoiul ș.a.)

Pomii fructiferi: mărul, vișinul și prunul suportă bine solurile acide.

Cunoașterea influenței *p*H-ului solului asupra dezvoltării plantelor permite tratarea solului cu amendamente pentru a corecta *p*H-ul în sensul cerut de plantă.

ABC Reacția de neutralizare

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

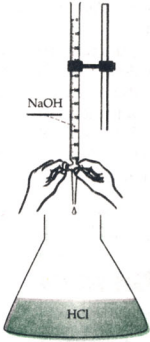


FIG. 3.34.
Titrarea HCl cu NaOH

Reacția dintre acidul clorhidric și hidroxidul de sodiu

1. Paharul Erlenmeyer conține 10 cm^3 soluție de acid clorhidric 0,1M.
Determină *p*H-ul soluției folosind hârtia indicator universal.

2. În biuretă se află o soluție de hidroxid de sodiu 0,1M. Întrodu succesiv, în soluția de acid, volumele de NaOH notate în tabel; determină *p*H-ul soluției rezultate după fiecare volum de NaOH adăugat (fig. 3.34.).
Compară valorile *p*H-ului găsite de tine cu valorile *p*H-ului înscrise în tabel.

Volumul NaOH (cm^3)	0	2	4	6	8	9	9,9	10	10,1	12	15
*p*H	1	1,2	1,4	1,6	2	2,3	3,3	7	10,7	12	12,3

3. Reprezintă grafic datele din tabel, notând pe ordonată *p*H-ul, iar pe abscisă volumul de bază folosit.

4. Examinează atent graficul și formulează o concluzie cu privire la variația *p*H-ului în funcție de volumul de bază adăugat.
Să analizăm reacția care a avut loc:

$$HCl + NaOH \rightleftarrows NaCl + H_2O$$

Acidul clorhidric și hidroxidul de sodiu sunt electroliți tari, total ionizați în soluție apoasă; în soluție se găsesc numai ionii lor.
Clorura de sodiu este, de asemenea, total ionizată în soluție apoasă.
Ecuația ionică a reacției este:

$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + HO^-) \rightleftarrows H_2O + (Na^+ + Cl^-)$$

$$\boxed{H^+ + HO^- \rightleftarrows H_2O}$$

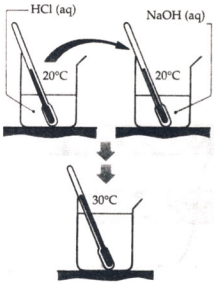


FIG. 3.35. Reacția unui acid tare cu o bază tare este puternic exotermă

Reacția de neutralizare a unui acid tare cu o bază tare este independentă de natura anionului acidului și a cationului bazei; *neutralizarea este o reacție exotermă* (fig. 3.35.)
Cantitatea de căldură degajată se numește *căldură de neutralizare* și are o valoare constantă pentru neutralizarea acizilor tari cu baze tari ($\Delta H = -13,7$ kcal/echivalent de acid sau de bază, la 20° C). Reacția dintre soluția unui

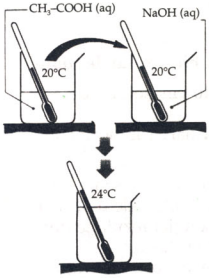


FIG. 3.36. Reacția dintre acidul acetic și NaOH este mai puțin exotermă

acid slab cu soluția unei baze tari este mai puțin exotermă (fig. 3.36.)

Punctul de echivalență corespunde valorii pH = 7 unde se neutralizează volume egale de soluții de acid clorhidric și de NaOH cu aceeași concentrație (fig. 3.37).

La titrarea unui acid slab cu o bază tare, punctul de echivalență nu mai corespunde *p*H-ului 7, ci valorii 8,89 (fig 3.38). Această valoare a *p*H-ului arată că soluția este bazică. La titrarea unui acid tare cu o bază slabă, la punctul de echivalență soluția are caracter acid, *p*H = 5,3 (fig. 3.39.).

Căldurile de neutralizare ale acizilor slabi și bazelor slabe sunt mai mici decât în cazul titrării acizilor tari cu baze tari.

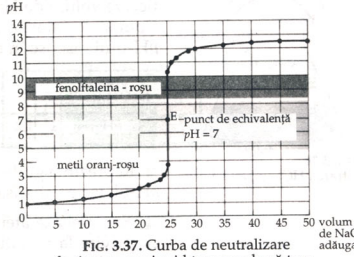


FIG. 3.37. Curba de neutralizare la titrarea unui acid tare cu o bază tare.

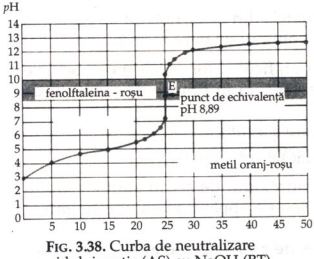


FIG. 3.38. Curba de neutralizare a acidului acetic (AS) cu NaOH (BT)

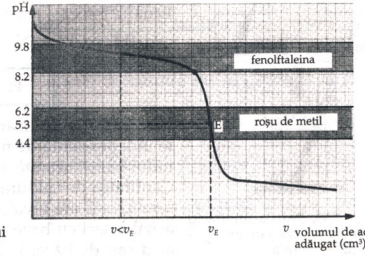


FIG. 3.39. Curba de neutralizare a acidului clorhidric cu hidroxid de amoniu.

ABC Hidroliza sărurilor

Termenul de *hidroliză* provine din limba greacă: *hydar*, *hydastos* — apă și *lysis* — desfacere, descompunere.

Hidroliza reprezintă reacția care are loc între apă și ionii unei sări, prin care se refac acidul și baza din care provine sarea.

În urma reacției de hidroliză rezultă soluții acide ($K_a > K_b$), bazice ($K_b > K_a$) sau neutre ($K_a = K_b$).

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Hidroliza clorurii de aluminiu și hidroliza acetatului de sodiu

1. Efectuează pe rând: dizolvarea în apă a clorurii de aluminiu și acetatului de sodiu.

2. Determină *p*H-ul soluțiilor apoase rezultate folosind hârtia indicator universal de *p*H.

3. Scrie ecuațiile ionice ale reacțiilor și corelează valorile *p*H-ului cu tăria acidului și bazei formate prin hidroliză.

Caracterul acido-bazic al soluțiilor rezultate în urma reacțiilor de hidroliză depinde de tăria acizilor și bazelor.

ȘTIAȚI CĂ?

Clorura de aluminiu anhidră este o substanță cristalină, higroscopică. La aer, fumegă puternic deoarece hidrolizează din cauza umidității atmosferice. În cosmetică se folosește ca astringent.

Sărurile provenite de la acizi tari și baze slabe formează prin hidroliză un acid tare, total ionizat; soluția rezultată în urma hidrolizei are *caracter acid*.

$$AlCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3HCl$$

$$(Al^{3+} + 3Cl^-) + 6H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + (3Cl^- + 3H_3O^+)$$

caracter acid

$$\boxed{Al^{3+} + 6H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3H_3O^+}$$

Sărurile provenite de la acizi slabi și baze tari formează prin hidroliză o bază tare, total ionizată; soluția rezultată în urma hidrolizei are *caracter bazic*.

$$CH_3-COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3-COOH + NaOH$$

$$(CH_3-COO^- + Na^+) + H_2O \rightleftarrows CH_3-COOH + (Na^+ + HO^-)$$

caracter bazic

$$\boxed{CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3-COOH + HO^-}$$

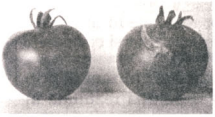
Sărurile provenite de la acizi slabi și baze slabe formează prin hidroliză soluții slab acide, slab bazice sau neutre, după cum $K_a > K_b$, $K_b > K_a$ sau $K_b = K_a$.

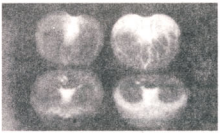
Sărurile provenite de la acizi tari și baze tari nu hidrolizează (tabelul 3.10.)

Tabelul 3.10.

Hidroliza sărurilor

Săruri provenite de la	Exemple	Ionii care hidrolizează	Caracterul soluției
Acizi tari + Baze tari	$NaCl$, $CaBr_2$, KNO_3, Na_2SO_4	—	neutru $pH = 7$
Acizi tari + Baze slabe	NH_4Cl, $AlCl_3$, $CuSO_4$	Cationii bazei slabe: NH_4^+, Al^{3+}, Cu^{2+}	acid $pH < 7$
Acizi slabi + Baze tari	$CH_3-COONa$, Na_2CO_3, KNO_2, $NaCN$	Anionii acidului slab: CH_3COO^-, CO_3^{2-}, NO_2^-, CN^-	bazic $pH > 7$
Acizi slabi + Baze slabe	NH_4NO_2, NH_4CN, CH_3COONH_4	Anioni și cationi NH_4^+, NO_2^-, NH_4^+, CN^- NH_4^+, CH_3COO^-	$K_a > K_b$; $pH < 7$. $K_a \approx K_b$; $pH \approx 7$. $K_a < K_b$; $pH > 7$





Efectul lipsei potasiului în sol (dreapta)

Importanța reacției de hidroliză

Reacția de hidroliză este importantă în agricultură deoarece ea permite aprecierea comportării soluțiilor nutritive și a îngrășămintelor chimice în sol (modifică *p*H-ul solului).

Clorura de amoniu hidrolizează formând soluții acide și deci mărește aciditatea solului.

Hidroliza silicaților de potasiu produce o reînnoire permanentă a solului cu potasiu, care poate fi asimilat de plante.

Stropirea frunzelor și tulpinelor plantelor cu săruri ale potasiului, borului, fosforului duce la intensificarea proceselor de hidroliză din plantă; se grăbește astfel maturarea plantei, depunerea de substanțe de rezervă ș.a.

În multe situații, depoluarea solului și apelor se face hidrolitic, cu ajutorul enzimelor.

B Soluții tampon

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Studiul comportării unei soluții tampon în mediu acid și bazic

Ai la dispoziție patru pahare Berzelius numerotate. Primele două conțin apă distilată (10 cm^3)

1. Măsoară *p*H-ul apei.

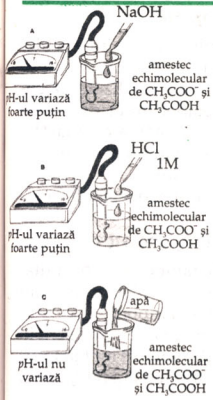


FIG. 3.42.
Un amestec echimolecular de acid acetic și acetat de sodiu (soluție tampon) are *p*H-ul 4,75

2. În primul pahar introdu o picătură de HCl concentrat; în al doilea o picătură de soluție de NaOH concentrată. Determină de fiecare dată *p*H-ul.

3. În paharele trei și patru se află un amestec echimolecular de acid slab (acid acetic 0,5 M) și sarea sa (acetat de sodiu 0,5 M).
Măsoară *p*H-ul acestei soluții.

4. Adaugă 1 cm^3 soluție HCl 10^{-2}M. Măsoară *p*H-ul.

5. Adaugă în ultimul pahar 1 cm^3 soluție de NaOH 10^{-2}M. Măsoară *p*H-ul.
Compară rezultatele tale cu informațiile următoare:
Acidul clorhidric adăugat în apa distilată scade mult *p*H-ul, de la 7 la 1.
Hidroxidul de sodiu adăugat în apa distilată crește valoarea *p*H-ului la 13.
La adăugarea de HCl concentrat și NaOH concentrat în soluția formată din acidul slab și sarea sa, *p*H-ul acesteia (4,75) se modifică foarte puțin(fig. 3.42.)

a. la adăugarea de HCl *p*H-ul devine 4,58;
b. la adăugarea de NaOH *p*H-ul devine 4,98.

În aceste situații, cantitățile suplimentare de acid și bază adăugate sunt neutralizate. Ecuațiile reacțiilor sunt:

a. $CH_3COOH + (CH_3COO^- + Na^+) + (H^+ + Cl^-) = 2CH_3COOH + (Na^+ + Cl^-)$

Ionii H^+ adăugați sunt consumați de anionii acetat.

b. $CH_3COOH + (CH_3COO^- + Na^+) + (Na^+ + HO^-) = 2(CH_3COO^- + Na^+) + H_2O$

Ionii HO^- adăugați sunt consumați de ionii H^+ ai acidului acetic din amestec.
Amestecul soluțiilor de acid acetic și acetat de sodiu formează o soluție tampon.

Soluțiile tampon sunt soluții care mențin practic constant *p*H-ul la diluare sau la adăugarea unor cantități limitate de acid tare sau bază tare.

Soluții tampon (amestecuri)

- **acid slab și o sare a sa cu o bază tare**
  - $CH_3COOH + CH_3COONa$
  - $H_3PO_4 + Na_3PO_4$
- **bază slabă și o sare a sa cu un acid tare**
  - $NH_4OH + NH_4Cl$

Importanța soluțiilor tampon

FIG. 3.43. Sângele este un mediu al cărui *p*H este reglat de soluții tampon.

Soluțiile tampon au numeroase aplicații în chimie și biochimie, deoarece majoritatea reacțiilor decurg la o anumită valoare a *p*H-ului (de ex: reacțiile catalizate de enzime). Formarea de acizi prin metabolism ar duce la o permanentă deplasare a *p*H-ului, dăunătoare sănătății. Organismul luptă prin sistemul de tamponare de care dispune, pentru menținerea echilibrului.

În sânge (fig. 3.43.), *p*H-ul este menținut constant prin acțiunea a două sisteme tampon:

$$NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4 \text{ și } H_2CO_3 + NaHCO_3.$$

Solul arabil manifestă o acțiune de tamponare pronunțată cu ajutorul fosfaților, carbonaților și al sistemului acid humic-humați, pe lângă alte sisteme tampon.

Pentru a obține soluții nutritive date plantelor de seră în vederea asigurării *p*H-ului optim dezvoltării lor (*p*H = 7) se amestecă volume egale din soluții de Na_2HPO_4 2M și NaH_2PO_4 2M.

În analiza chimică, menținerea constantă a *p*H-ului cu ajutorul soluțiilor tampon este deosebit de folosită pentru a precipita unii cationi sau pentru separarea unor cationi de alții.

ABC Electroliți amfoteri

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Prepararea hidroxidului de aluminiu și evidențierea caracterului amfoter.

1. Introdu într-o eprubetă 3 cm^3 soluție de azotat de aluminiu și adaugă câteva picături de soluție de hidroxid de sodiu.
2. Toarnă circa jumătate din conținutul eprubetei în altă eprubetă.
3. Adaugă în una dintre eprubete exces de soluție de hidroxid de sodiu iar în cealaltă o soluție acidă.
4. Notează observațiile.
5. Scrie ecuațiile celor trei reacții care s-au efectuat.
6. Explică de ce s-a dizolvat precipitatul atât în NaOH, cât și în HCl.

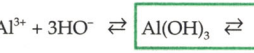
ȘTIAȚI CĂ?

Hidroxidul de aluminiu se întrebuințează la prepararea oxidului de aluminiu, ca mordant în vopsitorie, în industria lacurilor, la purificarea apelor, pentru prepararea cernelurilor de tipar ș.a.

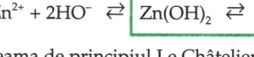
Substanțele care se comportă ca acizi față de baze și ca baze față de acizi se numesc *compuși amfoteri* sau *amfoliți acido-bazici*.

$Al(NO_3)_3 + 3NaOH \rightarrow Al(OH)_3 + 3NaNO_3$

Astfel de substanțe sunt unii hidroxizi ai metalelor grele, hidroxizii de beriliu, aluminiu, apa, aminoacizii etc.
Acești electroliți au proprietatea de a ioniza atât ca bază cât și ca acid, astfel încât soluțiile lor apoase sunt sisteme complexe în echilibru:



$$Al^{3+} + 3HO^- \rightleftarrows \boxed{Al(OH)_3 \rightleftarrows H_3AlO_3}$$

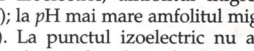


$$Zn^{2+} + 2HO^- \rightleftarrows \boxed{Zn(OH)_2 \rightleftarrows H_2ZnO_2}$$

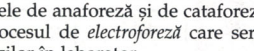
Ținând seama de principiul Le Châtelier se explică de ce la adăugarea unui exces de ioni HO^- echilibrul se deplasează în sensul micșorării concentrației acestora.
În mediu acid, echilibrul se deplasează spre stânga unde predomină ionii Al^{3+}, respectiv Zn^{2+}.
Deci, *electroliții amfoteri reacționează atât cu acizii cât și cu bazele.*

- $2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$
  $Al(OH)_3 + NaOH + 2H_2O = Na[Al(OH)_4 \cdot (H_2O)_2]$
- $Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O$
  $Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$

Apa pură este un lichid amfoter ideal, deoarece $K_a = K_b$.
La un anumit *pH*, cele două forme acidă și bazică a amfolitului sunt conținute în soluție în concentrații egale. Acest *pH* se numește *punct izoelectric*. Solubilitatea unui amfolit este minimă la punctul izoelectric (cei doi ioni de semn contrar se neutralizează).
Într-un câmp electric anionii unui amfolit migrează spre anod, iar cationii spre catod. Deci, electrolizând soluția unui amfolit la *pH* mai mic decât cel care corespunde punctului izoelectric, amfolitul migrează spre catod (*cataforeză*); la *pH* mai mare amfolitul migrează spre anod (*anoforeză*). La punctul izoelectric nu are loc migrarea electrolitică (nu are loc electroforeză).
Fenomenele de anoforeză și de cataforeză decurg simultan în procesul de *electroforeză* care servește la analiza aminoacizilor în laborator.
În afară de apă, mai sunt și alți solvenți amfoteri, printre care amoniacul și acidul azotic:



$$NH_3 + NH_3 \rightleftarrows \underset{\text{anion amidură}}{NH_4^+ + NH_2^-}$$



$$HNO_3 + HNO_3 \rightleftarrows \underset{\text{cation nitracidiu}}{H_2NO_3^+} + NO_3^-$$

ȘTIAȚI CĂ?
Electroforeza constituie o metodă foarte eficientă pentru separarea proteinelor și pentru punerea în evidență a impurităților dintr-un preparat proteic.

Reacțiile sunt autoprotolitice, echilibrul este puțin deplasat spre formarea ionilor și de aceea conductibilitatea solvenților puri este mică.

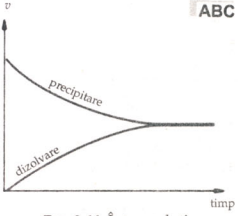


FIG. 3.44. Într-o soluție saturată viteza de dizolvare este egală cu viteza de cristalizare.

ABC Reacții cu formare de compuși greu solubili

Experimental s-a demonstrat că, prin dizolvarea unui electrolit AB în apă, ionii de pe suprafața cristalului trec în apă și se hidratează. Simultan, se petrece și procesul invers, cristalizarea, când ionii din soluție se depun pe suprafața cristalului.

Viteza de dizolvare este egală cu viteza de cristalizare, la echilibru, când soluția devine saturată (fig. 3.44.)

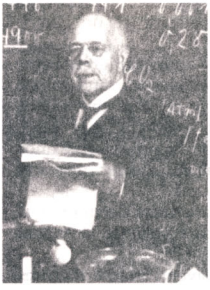
$$AB_{(s)} \rightleftarrows A^+_{(l)} + B^-_{(l)}$$

$$K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$$

Concentrația fazei solide poate fi considerată constantă și se include în valoarea constantei de echilibru $K \cdot [AB]$ care se notează cu P_s.

$$P_s = [A^+] \cdot [B^-]$$

Produsul concentrațiilor ionilor unui electrolit în soluția lui saturată poartă numele de *produs de solubilitate*, P_s.



WALTHER HERMANN NERNST (1864-1941). Chimist și fizician german. A efectuat cercetări fundamentale în domeniul termodinamicii și al electrochimiei.

Noțiunea de produs de solubilitate a fost introdusă de fizicianul și chimistul german Walther Hermann Nernst. Produsul de solubilitate caracterizează *solubilitatea* (*S*) unei substanțe greu solubile, la o anumită temperatură. *Cu cât produsul de solubilitate este mai mic, cu atât compusul este mai greu solubil.*

Sărurile pot fi clasificate în funcție de solubilitate, în greu solubile, de solubilitate medie și ușor solubile (tab. 3.11.).

Tabelul 3.11.

Clasificarea sărurilor după solubilitate

Solubilitate (mol/L)	$\leq 10^{-4}$	$\geq 10^{-2}$	> 1
Tipul sării	greu solubilă	de solubilitate medie	ușor solubilă

Produsul de solubilitate arată concentrația minimă care trebuie să existe într-o soluție pentru ca electrolitul respectiv să precipite, așa cum se observă din tabelul 3.12 de pe pagina următoare.

Tabelul 3.12.

Produse de solubilitate

Denumirea substanței	Formula	Produsul de solubilitate
clorură de argint	$AgCl$	$2 \cdot 10^{-10}$
iodură de argint	AgI	$9 \cdot 10^{-17}$
sulfură de fier (II)	FeS	$1 \cdot 10^{-18}$
hidroxid de aluminiu	$Al(OH)_3$	$2 \cdot 10^{-33}$
sulfat de calciu	$CaSO_4$	$2 \cdot 10^{-5}$
hidroxid de cupru	$Cu(OH)_2$	$6 \cdot 10^{-20}$
sulfat de plumb	$PbSO_4$	$2 \cdot 10^{-8}$

Bazându-ne pe valorile produsului de solubilitate, se poate explica fenomenul *dizolvării* și *formării precipitatelor*.

Exemplu: Precipitarea sulfatului de calciu

$[Ca^{2+}(aq)] \cdot [SO_4^{2-}(aq)] < 2 \cdot 10^{-5}$ soluție nesaturată

$[Ca^{2+}(aq)] \cdot [SO_4^{2-}(aq)] = 2 \cdot 10^{-5}$ soluție saturată

$[Ca^{2+}(aq)] \cdot [SO_4^{2-}(aq)] > 2 \cdot 10^{-5}$ soluție suprasaturată

Expresiile și valorile P_s arată condițiile necesare pentru precipitarea unei substanțe mediu solubilă.

Precipitatul unei substanțe se va forma când produsul concentrațiilor ionilor acelei substanțe în soluție este mai mare decât produsul ei de solubilitate.

Dacă produsul concentrațiilor nu atinge valoarea produsului de solubilitate, substanța nu precipită sau dacă există precipitat, acesta se dizolvă.

ȘTIAȚI CĂ?

Clorura de argint se întrebuințează mai ales în tehnica fotografică.
Clorura de argint polizată se folosește pentru a confecționa lentile, geamuri și plăci, care transmit razele infraroșii. Este folosită și la confecționarea ecranelor de radar.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Precipitarea clorurii de argint și a iodurii de argint

În două pahare Berzelius de 150 cm^3 se află câte 50 cm^3 soluție diluată de azotat de argint 0,1 M.

1. În primul pahar adaugă o soluție de clorură de sodiu pentru a precipita clorura de argint (când produsul $[Ag^+] \cdot [Cl^-]$ atinge valoarea P_s precipită $AgCl$).

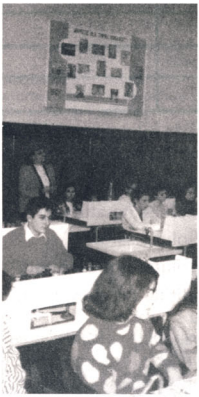
2. În al doilea pahar adaugă o soluție de iodură de sodiu de aceeași concentrație cu a clorurii de sodiu pentru a precipita iodura de argint.

3. Compară volumul celor două soluții de NaCl și NaI folosite în procesul de precipitare.

Ecuațiile reacțiilor efectuate sunt:

$$AgNO_3 + NaCl = \underset{\substack{\text{precipitat alb}\\ \text{brânzos,}\\ \text{fotosensibil}}}{AgCl\downarrow} + NaNO_3$$

$$AgNO_3 + NaI = \underset{\substack{\text{precipitat}\\ \text{galben}\\ \text{deschis}}}{AgI\downarrow} + NaNO_3$$



Volumul de iodură de sodiu folosit este mai mic decât cel de clorură de sodiu, deoarece produsul de solubilitate al iodurii de argint este mult mai mic.

Solubilitatea unei sări se poate calcula cu ajutorul produsului de solubilitate.

Pentru un electrolit binar AB, produsul de solubilitate este:

$$P_s = [A^+] \cdot [B^-].$$

$$[A^+] = \frac{P_s}{[B^-]}; \quad [B^-] = \frac{P_s}{[A^+]}$$

Deoarece soluția este neutră, cele două concentrații ale ionilor sunt egale:

$$[A^+] = [B^-]$$

Rezultă că $P_s = [A^+]^2 = [B^-]^2$

$$[A^+] = [B^-] = \sqrt{P_s}$$

Solubilitatea molară (S), este

$$\boxed{S = [A^+] = [B^-] = \sqrt{P_s}}$$

Experimental s-a constatat că *solubilitatea electroliților greu solubili scade la adăugarea ionilor de același fel* și o parte din substanță se depune.

Importanța produsului de solubilitate

Produsul de solubilitate stă la baza analizei calitative.

Astfel, ionii Pb^{2+}, Cu^{2+}, Sn^{2+} precipită cu H_2S din soluții acide sub formă de sulfuri greu solubile (PbS, CuS, SnS), iar ionii Fe^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} precipită cu ionii sulfură S^{2-} în mediu bazic (FeS, ZnS, CoS, NiS).

Ionii Ag^+ precipită sub acțiunea acidului clorhidric diluat sub formă de clorură greu solubilă.

Prin acțiunea hidroxizilor alcalini, ionii Ag^+, Pb^{2+}, Cu^{2+} precipită sub formă de AgOH (care pierde ușor apa și trece în Ag_2O), $Pb(OH)_2$, $Cu(OH)_2$.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Reacții cu formare de precipitate

1. Efectuează experimente care să ducă la formarea următoarelor precipitate: sulfură de plumb, sulfat de bariu, carbonat de calciu, hidroxid de cupru (II), hidroxid de fier (III).

2. După fiecare experiment completează un tabel care să aibă următoarele rubrici:
Nr. curent, Denumirea precipitatului obținut, Substanțe folosite, Culoarea precipitatului, Ecuația reacției chimice.

Reacțiile cu formare de precipitat se folosesc în chimia analitică pentru identificarea diferiților cationi, deoarece precipitatele sunt colorate și caracteristice.

STIAȚI CĂ?

Iodura de argint pură și bine uscată nu este descompusă de lumina zilei, așa cum se întâmplă în cazul clorurii de argint. Monocristalele de iodură de argint nu se modifică nici dacă sunt expuse razelor de soare în timpul verii.

Exemple de calcule folosind produsul de solubilitate

1. Calculează masa de AgI care se află în 400 cm^3 soluție saturată la 25° C, cunoscând P_s AgI = $8{,}5 \cdot 10^{-17}$ și μAgI = 235 g/mol.

$$AgI \rightleftarrows Ag^+ + I^-$$

$$P_s = [Ag^+] \cdot [I^-] = 8{,}5 \cdot 10^{-17}$$

$$S = \sqrt{8{,}5 \cdot 10^{-17}} = 9{,}219 \cdot 10^{-9} \text{ moli/L}$$

În 0,4 L se vor găsi:

$9{,}219 \cdot 10^{-9}$ mol/L · 235g/mol · 0,4 L = $0{,}866 \cdot 10^{-6}$g AgI.

2. Determină prin calcul de câte ori solubilitatea AgI este mai mică într-o soluție de NaI 0,01 M decât în apa pură; P_sAgI = $8{,}5 \cdot 10^{-17}$. $AgI \rightleftarrows [Ag^+] \cdot [I^-]$

În apa pură: $S = \sqrt{P_s} = \sqrt{8{,}5 \cdot 10^{-17}} = 9{,}219 \cdot 10^{-9}$ moli/L

$$NaI \rightleftarrows Na^+ + I^-$$

$$[I^-] = [NaI] = 10^{-2} \text{ moli/L}$$

$$P_s = [Ag^+] \cdot [I^-] = [Ag^+] \cdot 10^{-2} = 8{,}5 \cdot 10^{-17}$$

$$[Ag^+] = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{10^{-2}} = 8{,}5 \cdot 10^{-15} \text{ moli/L}$$

$$[AgI] = [Ag^+] = 8{,}5 \cdot 10^{-15}$$

Solubilitatea AgI în apa pură raportată la solubilitatea AgI în soluție de NaI este:

$$\frac{9{,}219 \cdot 10^{-9}}{8{,}5 \cdot 10^{-15}} = 1{,}0845 \cdot 10^{6} = 1084.500$$

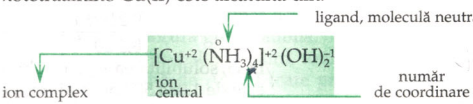
Deci, solubilitatea AgI în soluție de NaI (cu ion comun I^-) este de 1.084.500 ori mai mică decât în apa pură.

B Reacții cu formare de combinații complexe (complecși)

Chimia combinațiilor complexe reprezintă unul dintre cele mai importante domenii ale chimiei anorganice. Combinațiile complexe joacă un rol important în industria chimică și în viața însăși. Astfel, aceste combinații își găsesc o largă aplicare în practica de extracție a multor metale din minereuri, precum și în metodele de separare ale altora.
Combinațiile complexe stau la baza unor procese biologice: substanța vitală pentru fotosinteza în plante este clorofila, o combinație complexă a magneziului; hemoglobina, care transportă oxigen în celulele animale, este o combinație complexă a fierului.
În țara noastră există o tradiție veche de cercetare în domeniul combinațiilor complexe, ai căror deschizători de drumuri sunt N. Costăchescu, G. Spacu și R. Cernătescu.
În cursul analizei calitative se utilizează adesea reacții în care interacționează ioni sau molecule cu unele molecule polare sau ioni, prin care se formează specii chimice numite *complecși*.
Combinațiile complexe sunt specii care conțin, de obicei, o *sferă de coordinare* delimitată de paranteze pătrate, care cuprinde un ion metalic numit *ion central* sau generator de complex, înconjurat (coordinat) de un număr bine definit de ioni sau molecule numite *liganzi* sau *adenzi*.
Sarcina sferei de coordinare este dată de suma algebrică a sarcinilor electrice ale liganzilor și ale ionului central.
Numărul liganzilor din complex reprezintă numărul sau *indicele de coordinare* al generatorului de complex.
Numărul de coordinare poate să fie șase (Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} ș.a.), patru (Cu^{2+}, Cd^{2+}) și mai rar, are valori egale cu 2, 3 sau respectiv 8.
Cunoscând valoarea indicelui de coordinare se poate scrie *formula ionului complex, sarcina* fiind *egală cu suma algebrică a sarcinii ionului central și a liganzilor.*
În cazul în care liganzii sunt molecule neutre, sarcina complexului va fi egală cu sarcina ionului central.

Gheorghe Spacu (1883-1955)
Chimist român. A efectuat cercetări în domeniul combinațiilor complexe.
A elaborat numeroase metode analitice pentru identificarea sau dozarea elementelor metalice, a radicalilor acizi, precum și a unor substanțe organice.

Exemplu
Combinația complexă: $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ numită dihidroxotetraamino Cu(II) este alcătuită din:



Ionul complex conține ionul central și liganzii.
O particulă (atom, ion, moleculă) poate funcționa ca ligand dacă ea conține cel puțin o pereche de electroni neparticipanți prin care să se lege direct de ionul metalic.

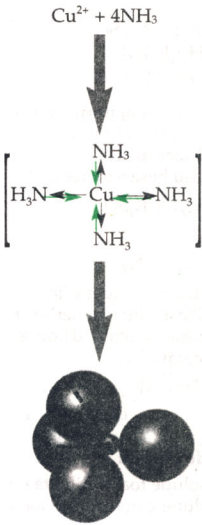


FIG. 3.45.
Ionul complex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

A. Prepararea dihidroxotetraamino Cu (II)

1. Introdu într-o eprubetă 1 cm^3 soluție diluată de sulfat de cupru și câteva picături de soluție de hidroxid de sodiu până se obține un precipitat de hidroxid de cupru. Notează ecuația reacției.

2. Adaugă peste precipitat o soluție de amoniac până la dizolvarea acestuia.
Notează ecuația reacției știind că se formează ionul complex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (fig. 3.45.)
Combinația complexă obținută poartă numele de reactiv Schweitzer sau cuproxam sau tetraamino Cu (II) hidroxid, care se utilizează pentru dizolvarea celulozei.

B. Prepararea reactivului Tollens $[Ag(NH_3)_2]OH$

1. Toarnă într-o eprubetă 0,5 cm^3 soluție diluată de azotat de argint și 1–2 picături de hidroxid de sodiu.
Se obține un precipitat brun.
Scrie ecuația reacției.

2. Introdu soluție de amoniac până la dizolvarea precipitatului.
Scrie ecuația reacției știind că se obține ionul complex $[Ag(NH_3)_2]^{+1}$.
Reactivul Tollens este hidroxidul de diaminoargint (I) sau diaminoargint (I) hidroxid și se utilizează la argintarea oglinzilor.

C. Prepararea clorurii de diaminocupru (I) $[Cu(NH_3)_2]Cl$

1. Introdu într-o eprubetă 1 cm^3 soluție diluată de $CuSO_4$ și amoniac (soluție concentrată) până ce precipitatul obținut inițial se dizolvă.

2. Adaugă 1 cm^3 apă distilată și 1 cm^3 de clorhidrat de hidroxil amină.
Notează observațiile.
Reactivul astfel obținut se utilizează în chimia organică pentru identificarea legăturii triple marginale.
Ecuațiile reacțiilor efectuate sunt:

A. $CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$

$Cu(OH)_2 + 4\ NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$

B. $AgNO_3 + NaOH = AgOH\downarrow + NaNO_3$

$2AgOH \rightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O$

$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]OH$

C. $CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$

$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$

$[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + NH_2\text{–}OH\cdot HCl = [Cu(NH_3)_2]Cl + 2NH_3 + 3H_2O + \frac{1}{2}N_2$

Fierul formează combinații complexe cu ajutorul cărora el poate fi identificat sau se pot identifica alți ioni.

Una dintre reacțiile ionului Fe^{2+} este formarea hexacianoferatului (II) de tetrapotasiu sau potasiu hexacianoferat (II):

$$FeSO_4 + 2KCN = \underset{\text{pp roșu brun}}{Fe(CN)_2\downarrow} + K_2SO_4$$

$$Fe(CN)_2\downarrow + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

În chimia organică, una dintre metodele de identificare a azotului are la bază formarea albastrului de Berlin, o combinație complexă numită trihexacianofier (II) de tetrafier (III) sau fier (III) hexacianoferat (II):

$$4FeCl_3 + 3Na_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12NaCl$$

ȘTIAȚI CĂ?

Soluția alcalină a tetraiodomercur (II) de potasiu sau potasiu tetraiodomercur (II), se întrebuințează în chimia analitică, sub denumirea de reactiv Nessler, pentru recunoașterea ionului amoniu.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Prepararea tetraiodomercur (II) de potasiu.

1. Introdu într-o eprubetă 1 cm^3 soluție foarte diluată de iodură de potasiu peste 1 cm^3 soluție care conține ionii Hg^{2+}.

Se formează un precipitat roșu-cărămiziu.

$$Hg^{2+} + 2I^- = HgI_2\downarrow$$

1. Adaugă un mic exces de KI. Precipitatul se dizolvă obținându-se un ion complex incolor.

$$HgI_2 + 2I^- = \underset{\text{anion tetraiodo Hg(II)}}{[HgI_4]^{2-}}$$

Nomenclatura combinațiilor complexe

Denumirea lingazilor anionici anorganici sau organici se termină în *o*: hidro*xo* (HO^-), fluo*ro* (F^-), clo*ro* (Cl^-), cia*no* ($\bar{C}N$), nit*ro* (NO_2^-).

Apa și amoniacul ca liganzi neutri se denumesc *aqua*, respectiv *amino*.

Denumirea ionilor complecși anionici: se citesc liganzii, apoi atomul central + sufixul *-at*, indicând în paranteze starea de oxidare a metalului prin numere romane, fie sarcina

ionului complex prin numere arabe, urmate de semnul (+) sau (–) și apoi prepoziția *de*.

Exemplu:

$[\overset{III}{Fe}\,(\overset{-1}{CN})_6]^{3-}$ hexacianoferat (III) de ....
hexacianoferat (3–) de ...

Denumirea ionilor complecși neutri se face întocmai ca în cazul celor anionici, cu mențiunea că nu se folosește prepoziția *de*, iar atomului central nu i se mai adaugă sufixul *-at*.

Exemplu:

$[\overset{III}{Co}\,(\overset{0}{NH_3})_6]^{+3}$ hexaaminocobalt (III)

Analizând exemplele date se desprind unele reguli pentru citirea combinațiilor complexe.

1. *Dacă liganzii sunt molecule neutre,* ordinea de citire a părților componente ale combinațiilor complexe este:
- gruparea din afara parantezei drepte
- numărul de liganzi și numele ligandului
- atomul central însoțit de numărul de oxidare.

2. *Dacă liganzii sunt anioni* (grupări ionogene) ordinea este:
- numărul de liganzi și numele ligandului
- atomul central însoțit de numărul de oxidare
- gruparea din afara parantezei drepte.

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

Denumește combinațiile complexe care au formulele următoare:

$K[Ag(CN)_2]$ $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$

Na_3AlF_6 $[Co(NH_3)_6]Br_3$

$Na[Al(OH)_4]$ $Na[Zn(OH)_3]$

$K_3[Fe(CN)_6]$

$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$

În practică spunem că un complex este mai stabil decât altul, dacă acesta poate fi izolat din soluție și celălalt nu.

Un criteriu cantitativ pentru aprecierea stabilității unei combinații complexe este constanta de echilibru a reacției de formare K_f, numită ***constantă de stabilitate*** (termodinamică).

În general, combinațiile complexe își mențin individualitatea și în soluție.

LUCRARE DE LABORATOR (facultativ)

Determinarea acidității unor produse alimentare prin titrare

Aciditatea diferitelor produse se determină prin titrarea soluțiilor lor apoase cu soluție de NaOH de concentrație cunoscută.

Reacțiile care au loc sunt reacții de neutralizare și se efectuează în prezența fenolftaleinei.

Aciditatea se exprimă astfel:

- grade de aciditate;
- indice de aciditate (uleiuri);
- grade Thörner (lapte).

Experiment	Substanțe și ustensile	Mod de lucru	Informații, calcule și concluzii
Determinarea acidității laptelui (și a produselor lactate: iaurt, smântână).	• 10 cm^3 lapte; • soluție de NaOH 0,1M; • soluție alcoolică de fenolftaleină 1%; • apă distilată proaspăt fiartă și răcită, fără CO_2; • biuretă; • pipetă de 25 cm^3; • pahar Erlenmeyer.	1. Într-un pahar Erlenmeyer de 100 cm^3 se introduc cu pipeta 1 cm^3 lapte și 20 cm^3 apă distilată. 2. Se adaugă 2–3 picături de fenolftaleină. 3. Se titrează cu NaOH 0,1 M până la culoarea roz persistent (1 minut).	Aciditatea produselor lactate, A, se exprimă în grade Thörner, adică volumul (cm^3) de NaOH necesar neutralizării a 100 cm^3 lapte. $A = \frac{V_{NaOH}}{V_{probă}\ (30\ cm^3)} \cdot 100$ Conform standardelor, laptele de vacă este bun dacă are A = 15–19 (poate fi pasteurizat și folosit pentru fabricarea produselor lactate). Laptele cu aciditatea mai mare nu poate fi pasteurizat și se prelucrează separat; după smântânire se folosește la fabricarea cazeinei. Pentru laptele bătut A = 120, pentru iaurt A = 75–145, iar pentru smântână A = 90.

Experiment	Substanțe și ustensile	Mod de lucru	Informații, calcule și concluzii
Determinarea acidității făinii.	• 5g făină; • 50 cm^3 etanol 67% neutralizat în prezența fenolftaleinei; • soluție alcoolică 1% de fenolftaleină; • soluție de NaOH 0,02 M; • pahar Erlenmeyer cu dop rodat; • 2 pahare Erlenmeyer; • instalație de filtrare; • sticle de ceas; • pipetă.	1. Într-un pahar Erlenmeyer cu dop rodat se introduc 5 g făină și 50 cm^3 etanol neutralizat și se agită cca 5 minute. 2. Se filtrează în alt pahar Erlenmeyer uscat; în timpul filtrării se acoperă pâlnia cu o sticlă de ceas pentru a se evita evaporarea alcoolului. 3. Se introduc 20 cm^3 filtrat cu o pipetă într-un pahar Erlenmeyer și se titrează cu NaOH în prezența fenolftaleinei până la culoarea roz-deschis persistent.	Aciditatea făinii se exprimă în grade; 1 cm^3 NaOH 0,02 M neutralizează 100 g probă. Făina albă trebuie să aibă aciditatea maximă 2,2; cea semialbă 3, iar cea neagră 4. Aciditatea este mai mare față de standarde când făina este foarte veche sau a fost depozitată necorespunzător. $A = \frac{V_{etanol} \cdot V_{NaOH} \cdot 0,02}{m_{proba} \cdot 20\ cm^3} \cdot 100$
Determinarea acidității totale a berii.	• 50 cm^3 bere; • soluție NaOH 0,1 M; • pahar Erlenmeyer; • soluție alcoolică de fenolftaleină; • sursă de încălzire; • trepied cu sită de azbest; • pipete.	1. Într-un pahar Erlenmeyer se introduc 50 cm^3 bere și se încălzește atent pentru îndepărtarea CO_2. 2. Se titrează cu o soluție de NaOH, 0,1 M. 3. Sfârșitul titrării se încearcă pe o placă de porțelan sau de faianță când 2 picături de fenolftaleină înroșite cu NaOH nu se mai decolorează în amestec cu 4 picături de probă.	Aciditatea berii se exprimă în grade, adică volumul de NaOH (cm^3) folosit pentru neutralizarea a 100 cm^3 probă. $A = \frac{V_{NaOH}}{100 \cdot V_{proba}} \cdot 100$ Conform standardelor aciditatea maximă este: bere blondă A = 4 bere brună A = 5 bere caramel A = 2,8.

EVALUARE

Pregătește proba de evaluare

TEMA: **Viteza de reacție și echilibrul chimic**

Ce trebuie să înveți?

Noțiuni cheie:

- viteză de reacție
- reacție lentă — reacție rapidă
- catalizator
- echilibru chimic
- reacție reversibilă — reacție ireversibilă
- acid tare — acid slab
- bază tare — bază slabă
- caracter amfoter
- solubilitate
- reacție de neutralizare
- reacție de hidroliză
- soluție tampon
- grad de ionizare

Principii și reguli:

- Legea acțiunii maselor
- Principiul lui Le Châtelier

Ce competențe trebuie să ai?

- Să clasifici reacțiile chimice după diferite criterii.
- Să modelezi interacții între particule în cadrul reacțiilor chimice.
- Să stabilești corelații între noțiunile însușite și importanța lor pentru viață, practică ș.a.
- Să efectuezi experiențe referitoare la viteza de reacție și echilibrul chimic.
- Să interpretezi datele obținute experimental precum și informațiile teoretice.
- Să aplici algoritmi în rezolvarea problemelor referitoare la viteza de reacție și echilibrul chimic.
- Să elaborezi eseuri pe o temă legată de viteza de reacție și echilibrul chimic.

Proba de autoevaluare

35 minute

1. Scrie răspunsul din paranteză care completează corect fiecare dintre afirmațiile următoare:

1.1. Scăderea concentrației unui component, într-o reacție la echilibru, determină deplasarea echilibrului în sensul ..... componentului respectv (formării/consumării). **10 p.**

EVALUARE

1.2. Legea acțiunii maselor poate fi dedusă folosind proprietatea potrivit căreia echilibrul chimic este ..... caracterizându-se prin egalitatea vitezelor reacțiilor directe și inverse (static/dinamic). **10 p.**

1.3. Viteza de reacție reprezintă ..... concentrației reactanților sau produșilor de reacție în unitatea de timp (creșterea/variația/scăderea). **10 p.**

1.4. ..... temperaturii reactanților duce la scăderea vitezei de reacție (Scăderea/Creșterea). **10 p.**

2. Înscrie în spațiul liber din stânga numerelor de ordine corespunzătoare unor soluții apoase din coloana A, literele care corespund *p*H-ului sau *p*OH-ului din coloana B (o literă poate fi folosită o dată, de mai multe ori sau niciodată) .

A	B
.... 1 soluție NaOH 10^{-1} M	a *p*H = 1
.... 2 soluție HNO_3 10^{-3} M	b *p*H = 2
.... 3 soluție HCl 10^{-2} M	c *p*OH = 1
.... 4 soluție KOH 10^{-2} M	d *p*OH = 2
	e *p*OH = 3

10 p.

3. Menționează factorii care influențează viteza de reacție și explică modul în care aceștia o modifică. **10 p.**

4. Determină de câte ori crește viteza unei reacții știind că viteza se dublează la fiecare creștere cu 10° C a temperaturii:

a. dacă temperatura crește de la 25° C la 45° C

b. dacă temperatura crește de la 25° C la 95° C **20 p.**

5. Clorura de fier (III) reacționează cu rodanura de potasiu și formează sulfocianura de fier (III).

Calculează constanta de echilibru K_c pentru această reacție, folosindu-te de informațiile din tabel.

Ecuația / mol/L	$FeCl_3$	+ 3KSN	$\overset{1}{\underset{2}{\rightleftarrows}}$	$Fe(SCN)_3$	+ 3KCl
Inițial	0,5	0,6		—	—
Echilibru	0,4	0,3		?	?

10 p.

Corectarea probei de autoevaluare

1. **1.1.** formării; **1.2.** dinamic; **1.3.** variația; **1.4.** scăderea.

EVALUARE

2. c 1; e 2; b 3; d 4;

3. conform manualului

4. **a.** de 4 ori; **b.** de 128 ori.

5.

Ecuația / mol/L	$FeCl_3$	+ 3KSN	$\overset{1}{\underset{2}{\rightleftarrows}}$	$Fe(SCN)_3$	+ 3KCl
Inițial	0,5	0,6		—	—
Se consumă	0,1	3·0,1		—	—
Echilibru	0,4	0,3		0,1	0,3

$$K_c = \frac{[Fe(SCN)_3] \cdot [KCl]^3}{[FeCl_3] \cdot [KSCN]^3}; \quad K_c = 0{,}25$$

APLICAȚII

1 Scrie răspunsul din paranteză care completează corect fiecare dintre afirmațiile următoare:

1.1 *p*H-ul unei soluții este determinat de concentrația ionilor de ..... din aceasta (hidroniu/hidroxid).

1.2 Viteza de reacție crește la ..... concentrației reactanților (creșterea/scăderea).

1.3 Constanta de viteză *k* din legea vitezei include influența ..... (concentrației și catalizatorilor/temperaturii și presiunii).

1.4 În sistemele eterogene viteza de reacție ..... odată cu mărirea suprafeței de contact (crește/scade).

1.5 Reacțiile în care reactanții și catalizatorii aparțin aceleiași faze se numesc catalize ..... (omogene/eterogene).

1.6 Promotorii sunt substanțe care acționează asupra ..... (reactanților/catalizatorilor).

1.7 *p*H-ul unei soluții apoase de KOH 0,01 M este ..... (12/2).

1.8 Reacția de neutralizare are loc cu schimb de ..... (protoni/electroni).

1.9 Introducerea unui cm^3 soluție de acid clorhidric în 50 cm^3 apă pură are ca efect ..... concentrației de hidroxid (scăderea/creșterea).

1.10 Introducerea unui cm^3 soluție de hidroxid de sodiu în 50 cm^3 apă pură are ca efect ..... concentrației ionilor de hidroniu (scăderea/creșterea).

APLICAȚII

1.11 Caracterul unei soluții în care $[H_3O^+] = [HO^-]$ este ..... (acid/neutru).

1.12 Acid este orice substanță care ..... protoni în soluție apoasă (acceptă/cedează).

1.13 O soluție care conține 3,65 g HCl în 100 cm^3 soluție are *p*H-ul ..... (0/1).

1.14 O soluție care conține 0,056 g KOH în 100 cm^3 soluție are *p*H-ul ..... (2/12).

1.15 Într-un sistem gazos în care reacțiile au loc cu variația volumului, creșterea presiunii va deplasa echilibrul spre formarea compușilor cu volum mai ..... (mic/mare).

1.16 Reacția de descompunere termică a cloratului de potasiu în prezența MnO_2 are loc cu viteză mai ..... decât în absența sa (mare/mică).

1.17 Mărirea presiunii într-un sistem gazos duce la ..... vitezei de reacție (creșterea/scăderea).

2 Veronalul ($C_8H_{12}N_2O_3$) este un hipnotic mult utilizat; el este o bază slabă, având constanta de bazicitate $K_b = 1,1 \cdot 10^{-8}$.
Determină prin calcul concentrația ionilor HO^- (moli/L) într-o soluție apoasă de veronal 0,01 M.
Ecuația reacției Veronalului, notat prescurtat Vr, cu apa este:

$$Vr + H_2O \rightleftarrows VrH^+ + HO^-$$

3 Reacția dintre clorura de fier (III) și sulfocianura de potasiu se utilizează în chimia analitică la identificarea ionilor Fe^{3+} sau SCN^- (rodanură), deoarece sulfocianura de Fe (III) formată este colorată intens, în roșu sânge.
Ecuația reacției chimice este:

$$FeCl_3 + 3KSCN \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Fe(SCN)_3 + 3KCl$$

3.1 Precizează sensul în care se deplasează echilibrul dacă:
- se adaugă KSCN în exces
- se adaugă câteva cristale de KCl.

3.2 Una dintre combinațiile complexe ale fierului are formula:

$$K_4\,[Fe(SCN)_6]$$

a. Numește combinația complexă.
b. Descrie alcătuirea complexului.

4 Amoniacul se fabrică în cantități enorme din cauza întrebuințării sale în industrie (industria coloranților, a materialelor plastice, în industria farmaceutică) și în agricultură (îngrășăminte). Amonia-

APLICAȚII

cul este foarte toxic pentru organism. O cantitate de 25 mg/m^3 ar produce moartea unui om în 5–10 minute.
Constanta de echilibru pentru reacția dintre azot și hidrogen pentru a produce amoniac la o temperatură potrivită este 6×10^{-2} mol$^{-2}\cdot$ L^2.

4.1 Scrie ecuația reacției de sinteză a amoniacului.

4.2 Calculează concentrația amoniacului (mol/L) dacă se cunosc concentrațiile N_2 și H_2 care sunt 4,26 M, respectiv 2,09 M.

4.3 Se tratează 200 g soluție NH_3, de concentrație 3,4% cu 500 cm^3 soluție HNO_3 având concentrația 1M.
a. Scrie ecuația reacției chimice.
b. Demonstrează prin calcul care dintre soluții a fost introdusă în exces și cu cât. Exprimă rezultatul în litri.

5 Precizează în ce mod variază viteza reacției A+B → produși, dacă:
a. crește concentrația reactantului A;
b. crește concentrația reactantului B;
c. scade concentrația ambilor reactanți;
d. crește temperatura la care are loc reacția.

6 Calculează concentrația molară a unui acid slab H_2A știind că gradul de ionizare în prima treaptă este 20%; $K_a = 10^{-2}$.

7 O masă egală cu 3 g dintr-un acid cu masa molară 122 g/mol se dizolvă în 400 cm^3 soluție, *p*H-ul acesteia devenind egal cu 2. Determină gradul de ionizare a acidului.

8 O soluție alcalină conține $3\cdot10^{-1}$ mol/L bază neionizată.
Calculează numărul inițial de moli de bază știind că volumul soluției este de 3 L și gradul de ionizare 60%.

9 Un volum de soluție acidă egal cu 300 cm^3 are concentrația 0,2 M și $K_a = 1{,}8\cdot10^{-5}$.
Determină prin calcul volumul de apă care trebuie adăugat astfel încât gradul de ionizare a acidului să se dubleze ($\alpha << 1$).

10 Almagelul este un gel îndulcit și aromatizat, care conține hidroxid de magneziu și hidroxid de aluminiu. Almagelul este un medicament antiacid gastric, neutralizant prin hidroxizi, recomandat în tratamentul ulcerului gastric și duodenal.
Metodele de obținere în laborator a celor doi hidroxizi sunt diferite:
$Mg(OH)_2$ se poate prepara din reacția pulberii de magneziu cu apa, prin încălzire, iar $Al(OH)_3$ se obține din reacția $AlCl_3$ cu NaOH.

10.1 Explică de ce nu se poate obține $Al(OH)_3$ prin reacția pulberii de aluminiu cu apa, la fierbere.

APLICAȚII

10.2 Scrie ecuațiile reacțiilor de obținere a $Mg(OH)_2$ și $Al(OH)_3$ descrise mai sus.

10.3 Compară tăria celor doi hidroxizi, în corelație cu variația caracterului metalic al Mg și Al.

10.4 **a.** Notează ecuațiile reacțiilor $Al(OH)_3$ cu HCl și apoi cu NaOH.

b. Precizează caracterul $Al(OH)_3$ având în vedere comportarea sa față de HCl și față de NaOH.

11 Clorura de nitrozil, NOCl, este un bun dizolvant. Ea se descompune în monoxid de azot și clor:

$$2NOCl \rightarrow 2NO(g) + Cl_2(g)$$

11.1 Scrie ecuația de viteză.

11.2 Calculează constanta de viteză din datele următoare:

[NOCl] moli/L	0,1	0,2	0,3
v mol/L·s	$8 \cdot 10^{-10}$	$3{,}2 \cdot 10^{-9}$	$7{,}2 \cdot 10^{-9}$

12 Acidul acetic, CH_3–COOH, reacționează cu etanolul, C_2H_5 – OH, pentru a forma acetatul de etil, solventul care dă mirosul unor dizolvanți pentru lacuri de unghii:

$$CH_3 - COOH + C_2H_5 - OH \rightleftarrows CH_3 - COOC_2H_5 + H_2O$$

Constanta de echilibru $K_a = 4$.
Determină masa de acetat de etil (q) care se formează prin reacția a 0,1 moli acid acetic și 0,15 moli etanol pentru a se obține 1L soluție organică. Masa molară a acetatului de etil este 88 g/mol.

13 Într-un vas se află monoxid de carbon, dioxid de carbon, hidrogen și apă (vapori) în echilibru la 980° C. Presiunile acestor gaze sunt: $p_{CO} = 0{,}15$ atm; $p_{CO_2} = 0{,}20$ atm; $p_{H_2} = 0{,}09$ atm și $p_{H_2O} = 0{,}20$ atm.
Se pompează hidrogen în vas și presiunea monoxidului de carbon devine 0,230 atm.
Calculează presiunea parțială a celorlalte substanțe în condițiile noului echilibru, presupunând că temperatura rămâne constantă.

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftarrows CO(g) + H_2O(g)$$

14 Titrarea a 40 cm³ soluție de acid fosforic necesită 35 cm³ soluție 0,15 M KOH pentru a atinge punctul de echivalență.
Determină concentrația molară a acidului fosforic. Ecuația reacției este:

$$2KOH + H_3PO_4 \rightarrow K_2HPO_4 + 2H_2O.$$

BIBLIOTECA 565433 MAN CRAIOVA

APLICAȚII

15 Notează formulele acizilor conjugați corespunzătoie bazelor care au formulele:
a. HO^-; **b.** F^-; **c.** HCO_3^-; d.NH_3.

16 Sucul gastric, fluidul digestiv produs în stomac, conține HCl. Laptele de magneziu, o suspensie de $Mg(OH)_2$ solid în mediu apos, este utilizat uneori pentru a neutraliza excesul de acid din stomac.
Scrie ecuația reacției de neutralizare.

17 **a.** Definește speciile amfotere (amfiprotice).
b. Ilustrează specii amfiprotice folosindu-te de ecuații corespunzătoare.

18 Unii dintre detergenții folosiți pentru porțelan conțin hidrogenosulfat de sodiu (sulfat acid de sodiu).
a. Precizează, folosindu-te de ecuația reacției chimice, caracterul acid, bazic sau neutru al soluției.
b. Acești detergenți îndepărtează depunerile de $CaCO_3$ din apă. Scrie ecuația reacției dintre $NaHSO_4$ și $CaCO_3$.

19 Explică relația dintre gradul de ionizare al unui acid în soluție apoasă și tăria acidului.

20 Acidul arsenic H_3AsO_4 și sărurile sale sunt otrăvitori și de aceea se folosesc drept insecticide în pomicultură.
În soluție apoasă acidul arsenic ionizează în trei trepte.
a. Scrie ecuația reacției de ionizare pentru fiecare treaptă.
b. Numește speciile amfiprotice.

21. Acidul acetic 0,1 M ionizează în procent de 1,3%.
Calculează procentul de apă care rămâne în urma acestui proces de ionizare:

$$CH_3-COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3-COO^-$$

22 O soluție apoasă de amoniac de concentrație 0,1M care conține clorură de amoniu are concentrația în ioni hidroxid, la echilibru, egală cu $2{,}8\cdot10^{-6}$M.
Determină prin calcul concentrația ionului amoniu din soluție ($K_{b\,NH_3} = 1{,}8\cdot10^{-5}$).

23 Explică de ce nu se modifică semnificativ valoarea *p*H-ului când se adaugă cantități mici de acid sau bază la o soluție care conține cantități egale de H_3PO_4 și NaH_2PO_4.

24 Neutralizarea este definită ca fiind reacția unui acid cu o cantitate stoechiometrică de bază. Comentează de ce unele reacții de neutralizare nu duc la soluții neutre.

APLICAȚII

25 Solubilitatea cromatului de plumb, $PbCrO_4$, pigmentul galben folosit de artiștii plastici, este $4{,}3 \cdot 10^{-5}$ g/L.
Calculează produsul de solubilitate al $PbCrO_4$.

26 Determină prin calcul produsul de solubilitate al cromatului de argint, a cărui solubilitate este $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

TEST

1. Oxidul de azot reacționează cu clorul conform ecuației:

$$2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftarrows 2NOCl(g)$$

În tabel sunt prezentate vitezele de reacție observate la anumite concentrații ale reactanților.

[NO] moli/L	[Cl_2] moli/L	v moli/L·h
0,5	0,5	1,14
1,0	0,5	4,56
1,0	1,0	9,12

1.1. Scrie ecuația vitezei pentru această reacție.

1.2. Determină valoarea constantei de viteză.

2. Constanta de echilibru pentru reacția dintre azot și hidrogen pentru a produce amoniac la o anumită temperatură este $6 \cdot 10^{-2}$ mol^{-2} L^2.
Calculează concentrația amoniacului la echilibru, moli/L dacă se cunosc concentrațiile de azot și de hidrogen în condițiile echilibrului: $[N_2] = 4{,}26$ M și $[H_2] = 2{,}09$ M.

3. Scrie ecuațiile corespunzătoare, pentru fiecare dintre speciile chimice următoare, astfel încât să evidențiezi care dintre ele sunt acizi și care sunt baze, conform teoriei protolitice.

3.1. a. H_3O^+; **b.** HCl; **c.** NH_4^+; **d.** HSO_4^-;

3.2. a. HO^-; **b.** CN^-; **c.** NH_3; d. $H_2PO_4^-$.

4. Numește acizii Brönsted și bazele lor conjugate în fiecare dintre ecuațiile:

a. $HNO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NO_3^-$

b. $H_2SO_4 + Cl^- \rightleftarrows HCl + HSO_4^-$

c. $HSO_4^- + HO^- \rightleftarrows SO_4^{2-} + H_2O$

d. $H_2S + NH_2^- \rightleftarrows HS^- + NH_3$

TEST

5. Calculează *p*H-ul soluțiilor de acizi și baze tari:

a. 0,1M HBr; **b.** 1M NaOH; **c.** 10^{-3} moli/L HNO_3.

6. Datele următoare arată variația *p*H-ului în timpul titrării unui volum de 10 cm³ soluție de acid acetic cu o soluție apoasă de NaOH 0,1M:

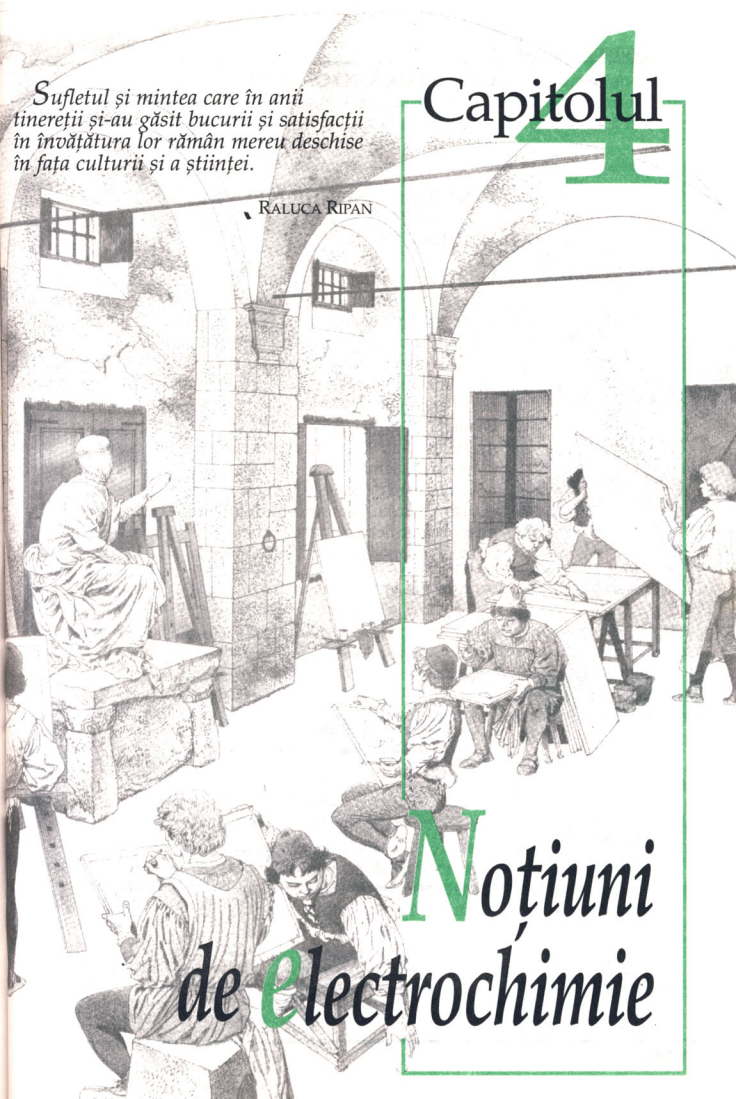
Volumul NaOH 0,1M, cm³	0	1,0	2,0	4,0	6,0	7,0	8,0	8,5	10	14,0
*p*H	2,9	4	4,3	4,7	5,2	5,5	6,4	11,2	12	12,4

a. Trasează curba de titrare.
b. Determină domeniul de *p*H corespunzător sfârșitului titrării.
c. Calculează concentrația inițială a acidului acetic.

Sufletul și mintea care în anii tinereții și-au găsit bucurii și satisfacții în învățătura lor rămân mereu deschise în fața culturii și a științei.

RALUCA RIPAN

Capitolul 4



Noțiuni de electrochimie

CAPITOLUL 4 NOȚIUNI de electrochimie

ABC ENERGIA. SURSE NECONVENȚIONALE DE ENERGIE. LEGEA CONSERVĂRII ENERGIEI

Originea tuturor surselor de energie
1. Soare
2. Vânt
3. Ploaie
4. Energie hidraulică
5. Mare
6. Energie geotermală
7. Petrol și gaze
8. Cărbune fosil
9. Biomasă

Cea mai importantă problemă a economiei mondiale este problema energiei, deoarece există o mare disproporție între necesitățile energetice și resursele naturale ale planetei. Asistăm la un larg proces de conștientizare a rolului pe care îl are energia în societate, la necesitatea adoptării unei atitudini responsabile atât pentru prezent, dar și pentru viitorul energetic al societății.

Oamenii de știință, inventatorii, stimulați de evoluția evenimentelor și-au intensificat eforturile pentru creșterea randamentelor tehnologice existente, pentru realizarea unor noi tehnologii de conversie folosind fisiunea și fuziunea nucleară, ciclurile magneto-hidrodinamice, pilele de combustie, valorificarea energiei geotermale, solare, eoliene ș.a. Sursele de energie pot fi sistematizate astfel:

SOARE

- Fotosinteză → **Plante și animale**
  - Combustibili fosili: • cărbuni • petrol • gaze naturale
  - Biomasă: • ulei vegetal; • alcooli; • biogaz; • alimente • lemn
- → **Fenomene meteorologice**
  - Energia hidroelectrică (ploi)
  - Energia eoliană
  - Energia solară

PĂMÂNT

- → **Energia nucleară**
  - Fisiunea uraniului
  - Fuziunea hidrogenului
- → **Energia geotermală**
  - Energia hidrotermală (rezervoare naturale de apă fierbinte și de vapori)
  - Roci fierbinți uscate

LUNĂ → **Energia oceanelor**
- Forța valurilor și mareelor (Mareea este generată de atracția lunii, la mările și oceanele deschise).

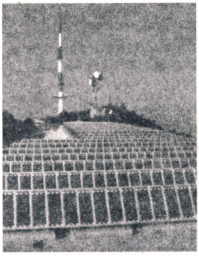


FIG. 4.1. Panouri fotovoltaice

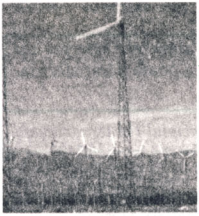


FIG. 4.2. Turbină de vânt

GEIZERUL - un izvor intermitent de apă fierbinte și de vapori, de origine vulcanică, aruncă apa, la intervale egale, până la mare înălțime, sub forma unei coloane.

Soarele și vântul, apele curgătoare, biomasa și apele geotermale sunt surse de energie inepuizabile puse de natură la îndemâna omului, care le-a folosit încă din vremuri străvechi.

Avantajul imens al acestor surse de energie este faptul că nu sunt poluante și se află, în cele mai multe cazuri exact acolo unde se folosesc, deci nu mai trebuie transportate la distanță.

Latitudinea și climatul României îi oferă un potențial de *radiații solare* relativ mare. Cele mai favorabile zone de expunere la soare sunt între Marea Neagră și Dunăre.

După 1990 s-a instalat un sistem de alimentare cu energie electrică rezultată din conversia energiei solare (*conversie fotovoltaică*) și a vântului (*conversie eoliană*) pentru alimentarea farului de navigație de la Sulina, aflat în stare de testare. „Farul de semnalizare de la Sulina" este situat în punctul cel mai de est al țării, într-o zonă izolată, asigurând semnalizarea maritimă la intrarea navelor pe brațul Sulina.

Energia soarelui este convertită în energie electrică de *panourile fotovoltaice* (fig. 4.1.) iar energia vântului este convertită în electricitate de *turbine eoliene* (fig. 4.2.)

Cele două sisteme de conversie pot acoperi necesarul de energie pentru farul propriu-zis și pentru consumatorii auxiliari (iluminat, televizor ș.a.). Acest far va fi al doilea din lume, ca mărime, dintre sistemele hibride instalate la farurile de navigație.

Soarele și vântul vor asigura necesarul de energie electrică în zonele izolate, unde extinderea rețelei electrice este neeconomică (ex. casele izolate, cătunele din munți).

Potențialul eolian al țării a fost cartografiat. Cele mai favorabile locuri pentru generarea energiei au fost identificate în două zone: munții Carpați (cca 300 zile/an) și coasta Mării Negre/Delta Dunării/platforma continentală.

Resursele geotermale de entalpie scăzută sunt exploatate în vestul și sudul țării.

Zeci de mii de apartamente sunt încălzite de la sursele geotermale. De asemenea, serele și alți beneficiari industriali și agricoli sunt alimentați cu energie geotermală.

Experimentele efectuate pentru generarea electricității pe baza acestor surse nu s-au dovedit economice.

Biomasa și deșeurile agricole au fost utilizate în aplicațiile de *biogaz*.

Din cele mai vechi timpuri omenirea s-a preocupat de utilizarea energiei primare într-o formă potrivită intereselor sale, adică de *procese de conversie*.

Prin *conversie* se definește transformarea energiei chimice a combustibililor, energiei solare, hidraulice, eoliene ș.a. în căldură, energie electrică sau alte forme.

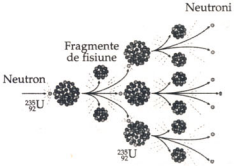


FIG. 4.3. Fisiunea uraniului

Conversia energiei are la bază relația lui Einstein, $E=mc^2$, care exprimă faptul că energia și masa nu se conservă independent, ci împreună, în raportul egal cu c^2 (c este viteza luminii).

Principalele căi de conversie a energiei primare în energie utilă sunt:

- conversia energiei chimice a combustibililor fosili în căldură;
- conversia căldurii în energie mecanică;
- conversia energiei mecanice în energie electromagnetică;
- conversia energiei de fisiune[1] în căldură (fig. 4.3.);
- conversia energiei de fuziune[2] în plasmă;
- conversia energiei chimice în energie electrică.

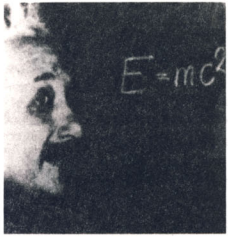
Conversia energiei este posibilă deoarece energia nu poate fi nici creată, nici distrusă; ea poate fi transformată într-o altă formă de energie.

Acest enunț poartă numele de *principiul I al termodinamicii* sau *legea conservării energiei* (Robert Mayer, 1842)

Corelația dintre reacțiile chimice și curentul electric a fost observată încă din anul 1789 de fizicianul și medicul italian Luigi Galvani și de fizicianul italian Alessandro Volta (1800).

Transformările energiei electrice în energie chimică și invers sunt studiate de o ramură a chimiei numită *electrochimie*.

ABC Reacții cu transfer de electroni



Fenomenele de transformare reciprocă între energia electrică și energia chimică sunt denumite procese electrochimice.

La baza acestor procese stau reacțiile care au loc cu transfer de electroni numite *reacții redox*.

---

[1] *Fisiunea* este un proces de scindare a nucleului atomic în două sau mai multe fragmente de mase comparabile și cu energii cinetice enorme.

[2] *Fuziunea* este o reacție nucleară de sinteză a unui nucleu greu, mai stabil, din două nuclee ușoare, însoțită de eliberare de energie.

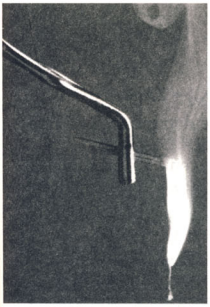


FIG. 4.5. Arderea magneziului în aer

W. Ostwald și L.V. Pisarjveski au interpretat procesele redox din punct de vedere al teoriei electronice.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Arderea magneziului în oxigenul din aer (fig. 4.5.)

Atenție! Nu privi intens flacăra.

1. Prinde o panglică de magneziu într-un clește metalic și aprinde-o în flacăra unei surse de căldură (bec de gaz sau spirtieră).
2. Notează observațiile.
3. Scrie ecuația reacției chimice.

Să analizăm reacția efectuată pornind de la ecuația chimică:

$$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$$

Pulberea albă obținută este oxidul de magneziu, un compus ionic.

Pentru formarea oxidului de magneziu, magneziul s-a transformat în ion pozitiv, iar oxigenul în ion negativ, ambii ioni fiind izoelectronici cu neonul.

$$_{12}Mg: \xrightarrow{-2e^-} Mg^{2+}$$

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2 \qquad\qquad 1s^2\,2s^2\,2p^6\,[_{10}Ne]$$

$$_{8}\ddot{O}\cdot \xrightarrow{+2e^-} :\ddot{O}:^{2-}$$

$$1s^2\,2s^2\,2p^4 \qquad\qquad 1s^2\,2s^2\,2p^6\,[_{10}Ne]$$

Magneziul a cedat 2 electroni oxigenului; a avut loc un proces de *oxidare*. Magneziul este *agent reducător*.

Oxigenul a acceptat cei 2 electroni de la magneziu; oxigenul a participat la un proces de *reducere*. Oxigenul este *agent oxidant*:

Magneziul	Oxigenul
cedează 2 e^- se oxidează este agent reducător	acceptă 2 e^- se reduce este agent oxidant

ȘTIAȚI CĂ?

Magneziul se folosește în fotografiere, în pirotehnie pentru rachete luminoase semnalizatoare.

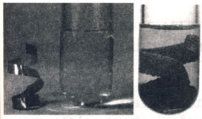


FIG. 4.6. Reacția cuprului cu azotatul de argint

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Reacția cuprului cu azotatul de argint (fig. 4.6.)

1. Toarnă 2 cm^3 soluție de azotat de argint într-o eprubetă.
2. Introdu în soluție o sârmă spiralată de cupru.

3. Lasă câteva minute în repaus.

4. Notează observațiile.

Ecuația reacției chimice este:

$$Cu + 2AgNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2Ag\downarrow$$

Se observă că pe sârma de cupru se depune argint (strălucitor); soluția se colorează în verde-albastru.
În cursul acestei reacții cuprul a devenit ion pozitiv, iar ionul de argint din azotatul de argint s-a transformat în atom neutru.

$$Cu - 2e^- \xrightarrow[\text{oxidare}]{} Cu^{+2}$$

$$2Ag^+ + 2e^- \xrightarrow[\text{reducere}]{} 2Ag$$

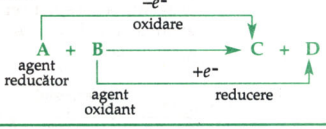
Atomul de cupru	Ionul de argint
cedează electroni se oxidează este agent reducător	acceptă electron se reduce este agent oxidant

STIAȚI CĂ?

Azotatul de argint are proprietatea de a coagula proteinele și distruge țesuturile. De aceea se utilizează în medicină pentru cauterizări și este denumit piatra iadului.

Concluzii:

1. *Oxidarea* este fenomenul în care o particulă cedează electroni.
2. *Reducerea* este fenomenul în care o particulă acceptă electroni.
3. Reactantul care se oxidează este *agent reducător*.
4. Reactantul care se reduce este *agent oxidant*.
5. Oxidarea și reducerea sunt procese simultane, deoarece electronii nu pot exista liberi; reacțiile se numesc *reacții redox*.



Număr de oxidare (stare de oxidare)

Modelul transferului de electroni permite stabilirea oxidanților și reducătorilor în cazul combinațiilor covalente cu ajutorul *numărului de oxidare*.

Numărul de oxidare reprezintă sarcina pe care ar avea-o un atom dintr-o moleculă, presupunând că este alcătuită din ioni.

Prin urmare, numărul de oxidare (N.O.) este o sarcină formală atribuită unui atom într-o substanță, prin aplicarea unor reguli convenționale simple (fig. 4.7).

În vorbirea curentă prin valență se înțelege număr de oxidare.

Regulile de atribuire a numărului de oxidare

1. N.O. al unui element dintr-o substanță elementară este zero.	$\overset{0}{H}_2$, $\overset{0}{O}_2$, $\overset{0}{Fe}$, $\overset{0}{Al}$
2. N.O. al unui ion mono sau poliatomic dintr-un compus ionic este egal cu sarcina sa electrică.	$\overset{+}{Na}\overset{-}{Cl}$, $\overset{+2}{Ca}\overset{-1}{Cl}_2$, $\overset{+1}{N}\overset{-1}{H}_4\overset{-2}{N}O_3$, $\overset{+2}{Mg}(\overset{-2}{S}O_4)$
3. N.O. al fluorului este egal cu –1.	$\overset{+1}{Na}\overset{-1}{F}$, $\overset{+1}{H}\overset{-1}{F}$
4. N.O. al hidrogenului este egal cu +1 în compușii covalenți (cu nemetalele).	$\overset{+1}{H}_2O$, $\overset{+1}{H}Cl$, $C\overset{+1}{H}_4$, $N\overset{+1}{H}_3$
5. N.O. al hidrogenului în hidrurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase este –1 (H^{-1} ion hidrură)	$Li\overset{-1}{H}$, $Ca\overset{-1}{H}_2$
6. N.O. al oxigenului este –2.	$H_2\overset{-2}{O}$, $C\overset{-2}{O}_2$, $HN\overset{-2}{O}_3$, $H_2S\overset{-2}{O}_4$
7. N.O. al oxigenului este –1 în apa oxigenată și peroxizi.	$H_2\overset{-1}{O}_2$, $Na_2\overset{-1}{O}_2$, $Ba\overset{-1}{O}_2$
8. În compușii covalenți binari se atribuie N.O. negativ elementului care este mai electronegativ.	$N_2\overset{-2}{O}_2$, $\overset{-4}{C}H_4$, $\overset{-3}{N}H_3$
9. Suma algebrică a N.O. ale atomilor dintr-o moleculă este egală cu zero.	$\overset{+1}{H}\overset{x}{N}O_3^{-2}$ $\quad +1+x-6=0 \quad x=+5$
10. N.O. al unui element dintr-o combinație poate fi calculat din numerele de oxidare atribuite celorlalte elemente ținând seama că suma algebrică a tuturor N.O. este zero.	$\overset{+1}{H}_2\overset{y}{S}O_4^{-2}$ $\quad +2+y-8=0 \quad y=+6$

Nomenclatura stabilită în chimia anorganică se bazează pe atribuirea unor numere de oxidare pozitive și negative atomilor elementelor. Până în anul 1940 substanțele care conțineau atomi cu N.O. diferite erau denumite folosindu-se sufixele *-os* pentru valori inferioare ale NO și *-ic* pentru valori superioare.

Exemplu:

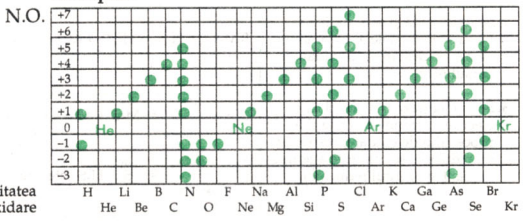


FIG. 4.7. Periodicitatea numerelor de oxidare

$\overset{+2}{Fe}Cl_2$ clorură fero*asă*

$\overset{+3}{Fe}Cl_3$ clorură fer*ică*

ȘTIAȚI CĂ?

Circuitele imprimate se obțin printr-o reacție redox. Folia de cupru este „atacată" de o soluție de clorură de fier (III).

Sufixele *-os* și *-ic* nu spun nimic despre numărul de oxidare.

După 1940 s-a adoptat un nou sistem de nomenclatură. Valoarea N.O. al metalului este reprezentată printr-un număr roman, pus în paranteză după numele metalului.

Exemplu:

$\overset{+2}{Fe}Cl_2$ clorură de fier (II)

$\overset{+3}{Fe}Cl_3$ clorură de fier (III)

În cazul nemetalelor se folosesc prefixe care arată numărul da atomi.

Exemplu:

PCl_5 *penta*clorură de fosfor

N_2O_3 *trio*xid de diazot

ABC Stabilirea coeficienților în reacțiile redox

Reacțiile cu transfer de electroni se supun legii conservării masei în sensul că *numărul de electroni cedați de reducător este egal cu numărul de electoni acceptați de oxidant.*

Stabilirea coeficienților unei reacții redox comportă anumite etape.

De obicei, stabilirea coeficienților reacțiilor redox nu respectă parcurgerea tuturor etapelor în detaliu.

Etape	Exemplu
1. Se scriu formulele reactanților și ale produșilor de reacție (scheletul ecuației).	$KMnO_4 + H_2S + HCl \rightarrow KCl + MnCl_2 + S + H_2O$
2. Se determină și se scriu N.O. pentru elementele ai căror atomi își modifică starea de oxidare în cursul reacției	$K\overset{+7}{Mn}O_4 + H_2\overset{-2}{S} + HCl \rightarrow KCl + \overset{+2}{Mn}Cl_2 + \overset{0}{S} + H_2O$
3. Se evidențiază transferul de electroni scriindu-se ecuațiile procesului de oxidare, respectiv de reducere; se numește agentul oxidant și agentul reducător.	$\overset{+7}{Mn} \xrightarrow[\text{reducere}]{+5e^-} \overset{+2}{Mn}$; $KMnO_4$ este agent oxidant (A.O.) $\overset{-2}{S} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} \overset{0}{S}$; H_2S este agent reducător (A. R.)

Etape	Exemplu
4. Se aplică legea conservării masei; toţi electronii cedaţi de reducător trebuie să fie acceptaţi de oxidant („bilanţ electronic"); Se calculează cel mai mic multiplu comun al electronilor implicaţi şi se stabilesc coeficienţii redox.	c.m.m.m.c. al numerelor 2 şi 5 este 10 $2 \mid \overset{+7}{Mn} \xrightarrow{+5e^-} \overset{+2}{Mn}$ $5 \mid \overset{-2}{S} \xrightarrow{-2e^-} \overset{0}{S}$ $2\overset{+7}{Mn} + 5\overset{-2}{S} = 2\overset{+2}{Mn} + 5\overset{0}{S}$
5. Se scriu coeficienţii redox în scheletul ecuaţiei	$2KMnO_4 + 5H_2S + HCl \rightarrow KCl + 2MnCl_2 + 5S + H_2O$
6. Se verifică legea conservării masei pentru toată ecuaţia („bilanţul atomic")	$2KMnO_4 + 5H_2S + \mathbf{6}HCl = \mathbf{2}KCl + 2MnCl_2 + 5S + \mathbf{8}H_2O$

Pe scurt, ecuaţia reacţiei redox se poate scrie:

$+5e^-$ reducerea manganului

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 6HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 5S + 8H_2O$$

$-2e^-$ oxidarea sulfului

sau:

$$2\overset{+7}{Mn} + 5\overset{-2}{S} \rightarrow 2\overset{+2}{Mn} + 5\overset{0}{S}$$

ŞTIAŢI CĂ?

Cromul are mai multe numere de oxidare. Principalele N.O. ale cromului sunt:

+6	CrO_3	oxid de crom (VI)
	$(CrO_4)^{-2}$	ion cromat
	$(Cr_2O_7)^{-2}$	ion dicromat
+3	Cr_2O_3	oxid de crom (III)
	Cr^{+3}	ion crom (III)
+2	Cr^{+2}	ion de crom (II)
0	Cr	crom metalic

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Oxidarea sulfatului de fier (II) cu o soluţie acidulată de dicromat de potasiu.

- Toarnă 1 cm³ soluţie de $FeSO_4$ într-o eprubetă care conţine 2 cm³ soluţie de $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$.
- Notează schimbarea de culoare.

Calculul coeficienţilor ecuaţiei redox:

1. Se scriu formulele reactanţilor şi produşilor de reacţie, notându-se N.O. pentru atomii elementelor care trec de la o stare de oxidare la alta în urma reacţiei.

$$K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 + H_2SO_4 + \overset{+2}{Fe}SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + \overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3 + \overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + H_2O$$

portocaliu verde

2. Se notează ecuaţiile corespunzătoare oxidării, reducerii, se desemnează agentul oxidant şi agentul reducător şi se calculează coeficienţii redox.

ȘTIAȚI CĂ?

Dicromatul de potasiu se utilizează ca oxidant în chimia organică, la îngălbenirea uleiurilor și cerurilor, în tăbăcirea rapidă cu crom, ca mordant (fixator de culoare) pentru vopsirea lânii ș.a.

$$2\overset{+6}{Cr} \xrightarrow[\text{reducere}]{+6e^-} 2\overset{+3}{Cr};\quad K_2Cr_2O_7 \text{ este A.O.}$$

$$3 \quad 2\overset{+2}{Fe} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} 2\overset{+3}{Fe};\quad FeSO_4 \text{ este A.R.}$$

$$2\overset{+6}{Cr} + 6\overset{+2}{Fe} \rightarrow 2\overset{+3}{Cr} + 6\overset{3+}{Fe}$$

3. Se scriu coeficienții redox în scheletul ecuației și se verifică legea conservării masei.

$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 6FeSO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

Observație: Coeficientul sulfatului de fier (III) este 3 și nu 6, deoarece formula conține 2 atomi de Fe.

Schimbarea culorii de la portocaliu la verde se datorează reducerii ionului $(Cr_2O_7)^{2-}$ în mediu acid la ionul Cr^{3+}.

Manganul formează un număr mare de compuși în care prezintă stări de oxidare diferite. Este bine cunoscut ionul permanganat MnO_4^- (atât în starea solidă cât și în soluție apoasă), care are culoare violetă și caracter oxidant.

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

Stabilește coeficienții ecuațiilor reacțiilor chimice în care este implicat permanganatul de potasiu în mediu puternic acid, puternic bazic, neutru (sau slab alcalin).

a. $\underset{\text{violet}}{KMnO_4} + H_2SO_4 + FeSO_4 \rightarrow K_2SO_4 + \underset{\text{incolor}}{MnSO_4} + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$

b. $\underset{\text{violet}}{KMnO_4} + KOH \rightarrow \underset{\text{verde}}{K_2MnO_4} + H_2O + [O]$

c. $\underset{\text{violet}}{KMnO_4} + H_2O \xrightarrow[Na_2CO_3]{} KOH + \underset{\text{precipitat brun}}{MnO_2}\downarrow + [O]$

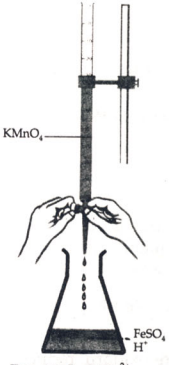


FIG. 4.8. Ionii Fe^{2+} se dozează în mediu acid folosind soluție de $KMnO_4$

Permanganatul de potasiu are cea mai mare capacitate de oxidare în soluții acide. Din cauza puterii oxidante, permanganatul de potasiu se folosește în medicină ca antiseptic, pentru sterilizarea apei, în industria textilă ca decolorant pentru mătase, bumbac ș.a., în industria chimică, în analizele cantitative de laborator (fig. 4.8.), oxidant în chimia organică.

DEMONSTRAȚIE EXPERIMENTALĂ

Oxidarea cuprului cu acid azotic concentrat

Într-o eprubetă în care se află șpan de cupru se toarnă 1 cm^3 soluție de acid azotic concentrat. Se observă că reacția are

ȘTIAȚI CĂ?

Manganul prezintă mai multe numere de oxidare. Principalele N.O. ale manganului sunt:

+7	$(MnO)_4^-$	ion permanganat
	Mn_2O_7	oxid de mangan (VII)
+6	$(MnO_4)^{-2}$	ion manganat
+4	MnO_2	dioxid de mangan
+3	Mn_2O_3	oxid de mangan (III)
	Mn^{+3}	ion mangan (III)
+2	Mn^{+2}	ion mangan (II)
0	Mn	mangan metalic

loc foarte repede și se degajă un gaz foarte toxic de culoare brun-roșcată; în eprubetă se formează o soluție de culoare albastru-verde.

Să interpretăm din punct de vedere redox reacția efectuată.

$$\underset{\text{arămiu}}{\overset{0}{Cu}} + \overset{+5}{HNO_3} \rightarrow \underset{\text{albastru-verde}}{\overset{+2}{Cu}(NO_3)_2} + \underset{\text{incolor}}{\overset{+2}{NO}} + H_2O;\ NO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow \underset{\text{brun roșcat}}{NO_2}$$

$$3 \quad \overset{0}{Cu} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} \overset{+2}{Cu};\quad \text{Cu este A.R.}$$

$$2 \quad \overset{+5}{N} \xrightarrow[\text{reducere}]{+3e^-} \overset{+2}{N};\quad HNO_3 \text{ este A.O.}$$

$$3\,\overset{0}{Cu} + 2\overset{+5}{N} \rightarrow 3\overset{+2}{Cu} + 2\overset{+2}{N}$$

Se scriu coeficienții redox și se obține:

$$3Cu + 2HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + H_2O$$

Analizând această ecuație se observă că acidul azotic nu reacționează în totalitate ca agent oxidant; pentru formarea celor 3 moli de azotat de cupru mai sunt necesari încă 6 moli acid azotic, astfel că ecuația reacției devine:

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

ȘTIAȚI CĂ?

Acidul azotic se folosește la fabricarea îngrășămintelor, cauciucului, explozivelor, mătăsii artificiale, celuloidului ș.a.

Monoxidul de azot rezultat în reacție este un gaz incolor, instabil din punct de vedere termodinamic și se combină ușor cu oxigenul chiar în contact cu aerul, formând dioxid de azot, brun-roșcat.

Acidul azotic concentrat oxidează foarte multe nemetale la oxizi sau la oxoacizi.

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

1. Stabilește coeficienții următoarelor ecuații:

a. $C + HNO_3 \rightarrow NO + CO_2 + H_2O$

b. $S + HNO_3 \rightarrow NO + H_2SO_4$

c. $P + HNO_3 + H_2O \rightarrow NO + H_3PO_4$

2. Numește agenții oxidanți și reducători din aceste reacții.

ȘTIAȚI CĂ?

Aurul și platina „se dizolvă" în apă regală (un amestec de cca 3 părți HCl concentrat și o parte HNO_3 concentrat) care conține Cl_2 și NOCl numită clorură de nitrozil). Se obține acid cloroauric, $H[AuCl_4]$ și acid cloroplatinic, $H_2[PtCl_6]$.

Acidul azotic concentrat atacă majoritatea metalelor formând, de obicei, monoxid de azot și apă.

Aurul și platina nu sunt atacate de acidul azotic. Pe această proprietate se bazează recunoașterea „calității" aurului. Dacă aurul are carate puține, apare o colorație albastru-verde caracteristică, atunci când se picură puțin acid azotic pe suprafața lui (se formează azotatul de cupru, datorită cuprului prezent în aliaj).

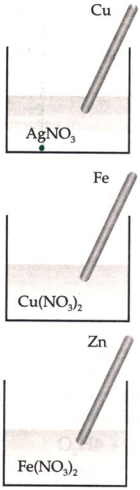


FIG. 4.9. Reacțiile unor metale cu sărurile.

Li
K
Ba
Ca
Na
Mg
Al
Zn
Cr
Fe
Ni
Sn
Pb

H

Cu
Ag
Hg
Pt
Au

SERIA DE ACTIVITATE A METALELOR

ABC Potențialul de oxido-reducere standard. Electrodul normal de hidrogen. Seria potențialelor electrochimice

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Reacțiile cuprului, fierului și zincului cu unele săruri

Ai la dispoziție 3 pahare Berzelius de 50 cm^3 în care se află câte 10 cm^3 soluții apoase de azotat de argint, azotat de cupru (II) și azotat de fier (II).

1. Introdu în fiecare câte o bară (tablă, sârmă) de cupru, fier, zinc (fig. 4.9.).

2. Notează observațiile.

Studiind acțiunea chimică a unor metale introduse în soluțiile apoase ale altor metale, Beketov a constatat că acestea se pot substitui unele pe altele din combinațiile lor.

În cazul experimentelor efectuate ai constatat că pe metalele cupru, fier și zinc se depun: argint, cupru și fier, iar culorile soluțiilor se modifică.

Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sunt:

$$\overset{0}{Cu} + 2\overset{+1}{Ag}NO_3 = \overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + 2\overset{0}{Ag}\downarrow$$

$$\overset{0}{Fe} + \overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 = \overset{+2}{Fe}(NO_3)_2 + \overset{0}{Cu}\downarrow$$

$$\overset{0}{Zn} + \overset{+2}{Fe}(NO_3)_2 = \overset{+2}{Zn}(NO_3)_2 + \overset{0}{Fe}\downarrow$$

În aceste reacții redox, unul dintre metale trece în soluție, oxidându-se, iar ionii celuilalt metal acceptă electroni, reducându-se la atomi neutri.

$$M - n\,e^- \xrightarrow[\text{oxidare}]{} M^{n+}$$

$$N^{m+} + m\,e^- \xrightarrow[\text{reducere}]{} N^0$$

Constatările multor experiențe au dus la concluzia că metalele au reactivitate chimică diferită, fapt evidențiat și de activitatea experimentală efectuată. Astfel, *zincul* este *mai reactiv decât fierul*, deoarece l-a pus în libertate din azotatul de fier; *fierul este mai reactiv decât cuprul*, iar *cuprul mai reactiv decât argintul*.

A. Volta a aranjat metalele în ordinea reactivității lor și a obținut *seria de activitate a metalelor*. Întrucât și hidrogenul este pus în libertate din apă, acizi și alți compuși, de anumite metale, a fost inclus și el în această serie.

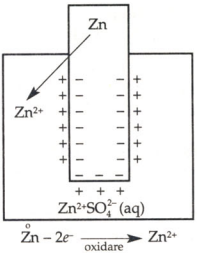


FIG. 4.10. Stratul dublu electric

Caracterizarea cantitativă a reacțiilor redox se poate face cu ajutorul *potențialelor redox*, care sunt o măsură a puterii oxidante sau reducătoare a sistemelor.

Pentru înțelegerea sensului acestei noțiuni să examinăm ce se întâmplă în situația în care se introduce o plăcuță de zinc într-o soluție de sulfat de zinc (electrolit), figura 4.10.
Electronii cedați de zinc rămân în exces pe plăcuță și încarcă negativ suprafața acesteia.
La interfața metal/electrolit apare un strat dublu electric, caracterizat de o diferență de potențial, numită *potențial de electrod*.

Noțiunea de electrod în electrochimie reprezintă ansamblul metal-electrolit.

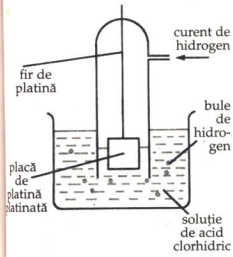


FIG. 4.11. Electrodul normal de hidrogen.

În chimia tehnologică, noțiunea de electrod reprezintă un metal sau grafitul cufundat în soluția sau topitura unui electrolit.
Stabilirea valorii absolute a potențialului de electrod nu se poate realiza. De aceea, el se determină în raport cu un electrod de referință, de exemplu *electrodul normal de hidrogen* (fig. 4.11.) pentru care s-a ales, convențional, potențialul standard egal cu zero volți, la 25^0 C. El se notează cu $\varepsilon^0 = 0{,}00$ V.
Electrodul normal de hidrogen este format dintr-o placă de platină platinată (platină acoperită cu platină spongioasă), introdusă într-o soluție apoasă diluată de acid tare 1M, în care se barbotează un curent de hidrogen de mare puritate, la presiunea de o atmosferă.
Curentul de hidrogen vine în contact permanent cu platina spongioasă și trece sub formă de atomi care au tendința de a migra în soluție sub formă de ioni. Ecuația reacției care generează potențialul este $H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-$.

Notația electrodului de hidrogen este: Pt | H_2 | H^+ (1M).

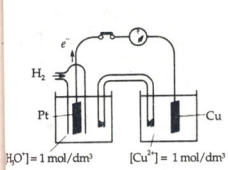


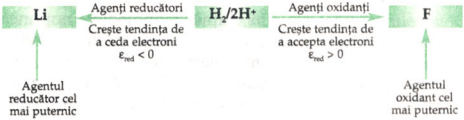
FIG. 4.12. Determinarea potențialului standard

Electrodul normal de hidrogen se folosește pentru lucrări științifice care necesită o mare precizie, de exemplu pentru stabilirea potențialelor de oxido-reducere standard.
Pentru a determina potențialul de oxido-reducere standard al unui electrod (metal cufundat în soluția ionilor săi), se cuplează acest electrod cu electrodul normal de hidrogen și se măsoară potențialul electrodului cercetat cu un voltmetru, știind că $\varepsilon^0_{H_2|2H^+}$ este zero (fig. 4.12.).

ALESSANDRO VOLTA (1745-1827)
Fizician italian. A fost unul dintre primii cercetători ai electricității. A descoperit pila electrică (1800). În onoarea sa, unitatea de tensiune electrică a primit numele de Volt.
Imaginea este un tablou de Fragonard care îl arată pe Volta prezentându-și pila împăratului Napoleon.

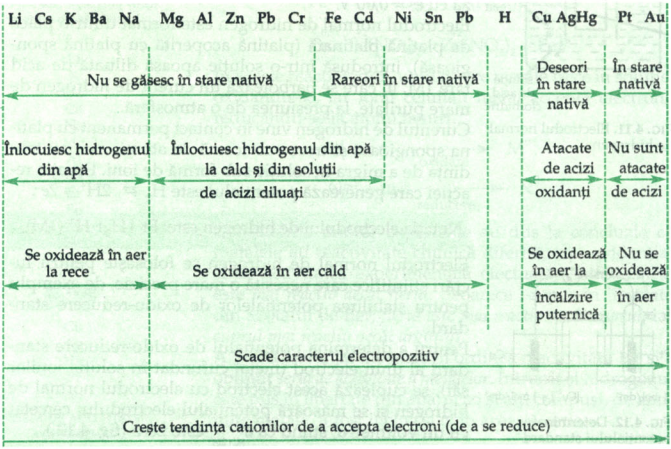
Potențialul de electrod standard este potențialul unui metal, la 25° C, aflat într-o soluție apoasă a ionilor săi.

Aranjarea metalelor în seria de activitate a lui Volta a dobândit o bază cantitativă prin valorile potențialelor de electrod standard, seria numindu-se *seria potențialelor electrochimice* (Anexa 5).
Din analiza valorilor potențialelor standard de oxido-reducere se vede că *potențialul de reducere este egal, dar de semn contrar, cu potențialul de oxidare.*
Cu cât metalul are potențialul standard de reducere mai negativ, cu atât el este mai activ chimic și prezintă o tendință mai mare de a se oxida, adică de a trece în ioni pozitivi; metalul cu potențialul standard de reducere mai negativ are caracter reducător mai accentuat.



ȘTIAȚI CĂ?
Litiul are potențialul de reducere cel mai mic deoarece are energia de hidratare cea mai mare (volum foarte mic).

Ordonarea metalelor față de hidrogen implică o comportare chimică diferită.



Potențialul redox standard poate fi utilizat pentru caracterizarea capacității de oxidare sau de reducere a sistemelor chimice. Dacă într-un sistem chimic se află doi componenți care ar putea funcționa fiecare atât ca agent oxidant cât și ca agent reducător, *sistemul cu potențial de reducere mai mare va oxida sistemul care are potențialul de reducere mai mic*. În acest mod se poate stabili agentul oxidant și agentul reducător într-o reacție chimică.

Ered ⇒ oxidant mai mare (se reduce)

Să analizăm ecuația reacției redox:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5HNO_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5HNO_3 + 3H_2O$$

Cunoaștem că atât permanganatul de potasiu cât și acidul azotos pot funcționa ca agenți oxidanți.

Să notăm potențialele de reducere care ne interesează:

$$\varepsilon^0_{Mn^{7+}/Mn^{2+}} = 1{,}52\ V; \quad \varepsilon^0_{NO_3^-/NO_2^-} = 0{,}94\ V$$

$$(\varepsilon^0_{MnO_4^- + 8H^+/Mn^{2+} + 4H_2O})$$

Deci, în această reacție, permanganatul de potasiu va oxida acidul azotos, deoarece are potențialul de reducere mai mare.

Reacțiile redox au multiple utilizări, dintre care subliniem:

- construirea de pile electrice și acumulatoare;
- obținerea de elemente chimice (metale, nemetale) și de substanțe compuse;
- purificarea electrochimică a unor metale;
- protecția catodică anticorosivă;
- analiza calitativă și cantitativă.

Aceste utilizări sunt detaliate în cele ce urmează.

ABC PILE ELECTRICE. ACUMULATOARE

ABC Pila electrică sau elementul galvanic

Asociindu-se doi electrozi (metal 1/electrolit 1 — metal 2/electrolit 2) se obține un dispozitiv, în care energia reacției chimice — energia chimică se transformă în energie electrică. Acest dispozitiv este numit *pilă electrică* sau *element galvanic*. Deci, se obține curent electric continuu în urma unor reacții chimice.

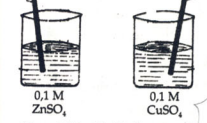


FIG. 4.13. Alcătuirea unui element galvanic

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Construirea unui element galvanic

1. Asamblează montajul din figura 4.13 folosind materialele pe care le ai la îndemână:

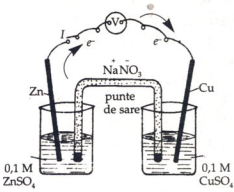


FIG. 4.14. Închiderea circuitului unui element galvanic prin intermediul punții de asre

- un pahar Berzelius de 100 cm³ care conține 50 cm³ soluție apoasă de sulfat de zinc 0,1M și o plăcuță de zinc;
- un pahar Berzelius de 100 cm³ care conține 50 cm³ soluție apoasă de sulfat de cupru 0,1M și o plăcuță de cupru;
- doi conductori metalici;
- un aparat de măsură (voltmetru, galvanometru sau microampermetru).

2. Notează ce observi.

3. Stabilește contactul celor două soluții folosindu-te de tubul în formă de *U* plin cu o soluție saturată de azotat de sodiu (punte de sare) astupat la capete cu dopuri de vată (fig. 4.14.)

4. Notează observațiile.

Să interpretăm observațiile acestei activități experimentale. Montajul construit reprezintă o *pilă electrică* sau un *element galvanic*, adică o sursă de curent electric.

Cât timp cele două semicelule nu fac parte dintr-un circuit închis (atât prin intermediul conductorilor metalici cât și prin intermediul ionilor din soluția saturată de azotat de sodiu) acul aparatului de măsură nu deviază (fig. 4.13.).

În momentul închiderii circuitului prin intermediul punții de sare, aparatul de măsură arată prezența unui curent electric (acul deviază), ceea ce dovedește că în cele două pahare se produc reacții redox (fig. 4.14.).

În paharul care conține electrodul $Zn/ZnSO_4$ aq, adică în semicelula zincului, va avea loc un proces de oxidare, zincul fiind un metal mai activ decât cuprul.

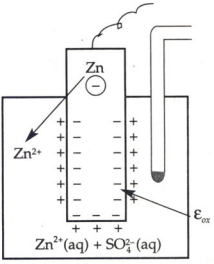


FIG. 4.15. Anodul celulei galvanice.

$$Zn^0 - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$$

Ionii de zinc trec în soluție, iar plăcuța se încarcă negativ. Electrodul la care are loc procesul de oxidare este denumit *anod* (fig. 4.15.)

La suprafața de contact metal-electrolit apare un strat dublu electric caracterizat de un potențial de electrod, $\varepsilon^0_{ox} = \varepsilon^0_{Zn/Zn^{2+}} = +0{,}76$ V.

În semicelula cuprului se va produce fenomenul de reducere, adică ionii de cupru din soluție se vor transforma în atomi neutri, depunându-se pe plăcuță:

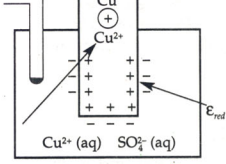


FIG. 4.16. Catodul celulei galvanice.

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$$

Se va forma și în această semicelulă un strat dublu electric caracterizat de un potențial de electrod $\varepsilon^0_{red} = \varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}34$ V. Electrodul la care are loc reducerea este denumit *catod* (fig. 4.16.)

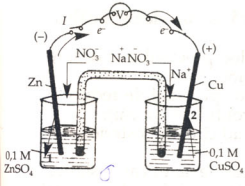
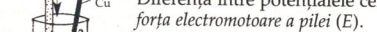


FIG. 4.17. Modelarea funcționării pilei electrice
1. Zn^{2+}; **2.** Cu^{2+}

În urma producerii reacției de oxidare la anod (O.A.) și de reducere la catod (R.C.) se creează un flux de electroni care trece prin circuitul exterior obținându-se un curent electric (fig. 4.17.).

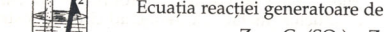
Diferența între potențialele celor doi electrozi reprezintă *forța electromotoare a pilei* (*E*).

Ecuația reacției generatoare de curent este:



$$Zn + Cu(SO_4) = Zn(SO_4) + Cu\downarrow$$

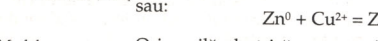
sau:



$$Zn^0 + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu^0\downarrow$$

Orice pilă electrică se reprezintă printr-o formulă convențională:

$$\ominus \text{ Anod} \,||\, \text{Catod } \oplus \qquad \text{sau}$$



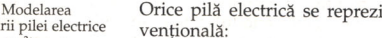
$$\ominus \text{ Reducător} \,||\, \text{Oxidant } \oplus$$

Polul negativ, anodul (semicelula în care are loc oxidarea) se scrie în stânga.

Polul pozitiv, catodul (semicelula în care are loc reducerea) se scrie în dreapta.

Linia verticală dublă reprezintă puntea de sare.

Pentru pila electrică studiată, formula convențională este:



$$\ominus \; Zn \,|\, Zn^{2+} \,||\, Cu^{2+} \,|\, Cu \; \oplus \quad (e^- \rightarrow)$$

Liniile verticale reprezintă interfața metal/electrolit.

Forța electromotoare, *E* a unei pile reprezintă suma algebrică a potențialelor celor doi electrozi:

$$E = \varepsilon_{ox} + \varepsilon_{red} \quad \text{sau} \quad E = \varepsilon^0_{(+)} - \varepsilon^0_{(-)}$$

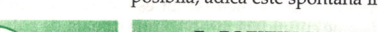
în care $\varepsilon_{(+)}$ reprezintă potențialul standard al catodului (unde are loc reducerea catodică), iar $\varepsilon_{(-)}$ reprezintă potențialul standard al anodului (unde are loc oxidarea anodică).

Valoarea forței electromotoare arată dacă o reacție poate avea loc sau nu în sensul dorit. Dacă $E > 0$ reacția este posibilă, adică este spontană într-un anumit sens.

E POZITIV, PREDOMINĂ PRODUȘII

pentru reacția: REACTANȚI → PRODUȘI

În cazul pilei analizate:



$$E = 0{,}76 \text{ V} + 0{,}34 \text{ V} = 1{,}1 \text{ V}.$$

Concluzii

Pentru a construi o pilă electrică sau un element galvanic sunt necesare următoarele:

- *o semicelulă anod*, unde are loc procesul de oxidare (metal mai activ/electrolitul ionilor săi);
- *o semicelulă catod*, unde are loc procesul de reducere (metal mai puțin activ/electrolitul ionilor săi);
- conductori metalici, care închid circuitul exterior;
- *un aparat de măsură*;
- *puntea de sare* (soluție saturată de sare) care asigură închiderea circuitului prin intermediul ionilor și care menține neutralitatea electrică a semicelulelor. În semicelula anodului trec anionii, iar în semicelula catodului trec cationii din puntea de sare. Soluțiile din cele două semicelule nu se amestecă.

Clasificarea surselor chimice de curent

Sursele chimice de curent furnizează tehnicii moderne o cantitate importantă de energie.

Aceste *surse chimice* (pile electrice sau elemente galvanice) pot fi clasificate în *primare, secundare* și *pile de combustie*.

Pilele electrochimice primare produc curent electric pe seama unor reactanți aflați în pilă într-o anumită cantitate. De aceea, curentul scade după un timp de întrebuințare, iar reactanții nu se pot regenera prin electroliză.

Pilele electrochimice secundare sau ***acumulatoarele*** sunt surse chimice în care reactanții consumați în timpul producerii curentului electric (descărcare), se pot reface prin electroliză (încărcare).

ABC Pila Daniell-Iacobi

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

Analizează figura 4.18. și răspunde la următoarele cerințe:

1. Numește electrozii pilei Daniell.

2. Numește soluțiile aflate în cele două semicelule.

3. Ce rol joacă joacă peretele poros?

4. Notează formula convențională a pilei.

5. Precizează sensul curentului electric în circuitul exterior.

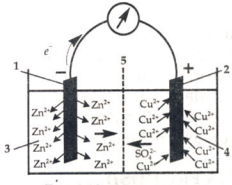


FIG. 4.18.
Pila Daniell
1. plăcuță de zinc
2. plăcuță de cupru
3. soluție de $ZnSO_4$
4. soluție de $CuSO_4$
5. diafragmă

Anodul pilei Daniell-Iacobi este constituit dintr-o placă de zinc cufundată într-o soluție diluată de sulfat de zinc; *catodul* este alcătuit dintr-o placă de cupru cufundată într-o soluție concentrată de sulfat de cupru.

Cele două soluții sunt separate prinr-un perete poros numit *diafragmă*; aceasta permite trecerea anionilor sulfat în timpul funcționării pilei, dar împiedică într-o anumită măsură amestecarea soluțiilor (fig. 4.18).

În momentul închiderii circuitului exterior prin intermediul unui conductor metalic se vor produce simultan reacțiile de *oxidare anodică* și de *reducere catodică*. Ionii de zinc se desprind de placa de zinc și trec în soluție, în timp ce ionii de cupru se descarcă pe placa de cupru și se depun. Prin circuitul exterior *electronii trec de la zinc la cupru*. Se obține un curent măsurabil cu un galvanometru. Prin diafragmă trec anionii sulfat.

Ecuația reacției generatoare de curent este:

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu\downarrow$$

Formula convențională a pilei se notează:

$$\ominus Zn \mid Zn^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu \oplus$$

Toți ionii din soluție sunt hidratați, dar în mod curent se omite notația (aq) provenită de la numele latinesc al apei, *aqua*; pentru simplificare se omite și notația (s) pentru solid după simbolurile metalelor.

Dacă se cântăresc plăcile de cupru și de zinc ale unei pile Daniell, înainte și după un timp de funcționare, se constată că prin trecerea în circuitul exterior a unui farad, F (1 F = 96.500 C) se depune un echivalent gram de cupru dacă se dizolvă un echivalent gram de zinc. Soluția de $ZnSO_4$ se concentrează, iar soluția de $CuSO_4$ se diluează.

ABC

Pile electrice folosite în practică

Pila Leclanché

Pila Leclanché este cea mai răspândită pilă primară, uscată (fig. 4.19).

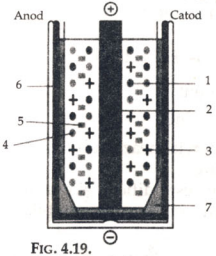


FIG. 4.19.
Pila Leclanché
1. negru de fum
2. bară de grafit
3. dioxid de mangan
4. clorură de zinc
5. clorură de amoniu + umplutură
6. zinc
7. separator anod-catod

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

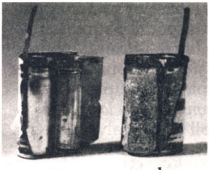
Analizează figura 4.19 și răspunde la următoarele cerințe:

1. Numește electrozii pilei Lelanché.

2. Enumeră componentele electrolitului.

Anodul este confecționat dintr-un cilindru de zinc, iar *catodul* din cărbune, învelit într-un sac de pânză, ori introdus într-un vas de porțelan poros în care se găsește un amestec de dioxid de mangan (piroluzită) și negru de fum. **Electrolitul** este o soluție apoasă de clorură de amoniu sau hidroxid de potasiu, puțină clorură de zinc, trecute sub formă de pastă, cu amidon și făină de grâu.

Pentru a evita consumarea zincului în urma coroziunii în atmosferă, el se izolează cu un ambalaj de masă plastică. Reacțiile din pilă sunt complexe. Simplificat, aceste reacții pot fi reprezentate prin următoarele ecuații:



a. b.

Elemente Lelanché
a. elementele unei pile noi;
b. elementele unei pile uzate în care se observă corodarea zincului.

$$(-)\ Zn - 2e^- \xrightarrow[\text{O.A.}]{} Zn^{2+}; \quad Zn^{2+} + 2HO^- \longrightarrow Zn(OH)_2$$

$$(+)\ 2\overset{+4}{Mn}O_2 + 2H_2O + 2e^- \xrightarrow[\text{R.C.}]{} 2\,\overset{+3}{Mn}O(OH) + 2HO^-$$

Ecuația generatoare de curent:

$$Zn + 2MnO_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2MnO(OH)$$

Forța electromotoare a pilei este de 1,5–1,6 V, iar capacitatea 2Ah.

Importanța economică a pilei Leclanché rezidă în simplitatea manipulării și ușurința transportării ei (volumul pilei variază între 0,1 cm^3 și 1 m^3).

Domeniile de utilizare a elementului Leclanché sunt variate:

- alimentarea lanternelor, a aparatelor de radio și a televizoarelor cu tranzistori;
- alimentarea instalațiilor de semnalizare.

Pila cu oxid de mercur (II)

Anodul este constituit din pulbere de zinc amalgamată; masa activă la *catod* este oxid roșu de mercur și cărbune. (fig. 4.20). Ecuațiile reacțiilor de la electrozi sunt:

$$(-)\quad \overset{0}{Zn} - 2e^- \xrightarrow[\text{O.A.}]{} Zn^{2+}$$

$$Zn^{2+} + 4HO^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$

$$[Zn(OH)_4]^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2HO^-$$

$$(+)\quad \overset{+2}{Hg}O + H_2O + 2e^- \xrightarrow[\text{R.C.}]{} \overset{0}{Hg} + 2HO^-$$

Ecuația reacției generatoare de curent:

$$Zn + HgO = Hg + ZnO$$

Pila cu oxid de mercur (II) se comercializează sub formă de pastilă sau sub formă de nasture.

Fabricarea pilei cu oxid de mercur este dificilă și costul este ridicat. De aceea, domeniile în care se utilizează pila cu oxid de mercur sunt limitate:

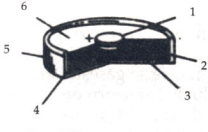


FIG. 4.20.
Pila cu oxid de mercur (II)
1. bornă
2. carton poros
3. Zn
4. pastă de Hg + HgO + KOH
5. carcasă de oțel
6. hârtie cerată

alimentarea unor
- dispozitive auditive;
- stimulatoare cardiace;
- minicalculatoare
- ceasuri electronice

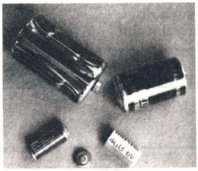


FIG. 4.21.
Baterii uscate

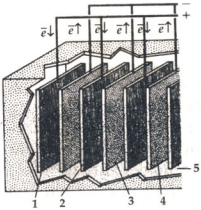


FIG. 4.22.
Acumulatorul cu plumb
1. și 2. plăci de plumb cu PbO_2
3. și 4. plăci de plumb cu plumb spongios
5. electrolit

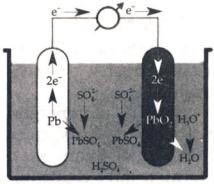


FIG. 4.23.
Descărcarea acumulatorului

În ultimul timp s-au fabricat multe pile galvanice primare, tip nasture, care au o durată lungă de conservare și funcționare (între 53 luni și 10–20 de ani).
În figura 4.21. sunt prezentate o serie de baterii uscate.

Acumulatorul cu plumb

Acumulatoarele electrice sunt sisteme capabile să înmagazineze energie electrică prin transformările chimice generate la electrozi în timpul încărcării și să o elibereze sub formă de curent continuu în timpul descărcării.
Acumulatorul cu plumb a fost construit de inginerul francez Planté, în anul 1859 (fig. 4.22.)
Electrozii sunt confecționați din plăci de plumb, sub formă de rețea sau cu ochiuri umplute cu *plumb spongios*, la *anod* și cu *dioxid de plumb*, la *catod*.
La unele acumulatoare, plăcile de plumb se pot înlocui cu plăci formate din aliaj Pb — Sb 7,5% care este mai rezistent la coroziune decât plumbul.
Electrolitul este o soluție de acid sulfuric cu densitatea 1,285 g/cm^3, pentru acumulatorul încărcat (concentrația H_2SO_4 = 37,95%).
Ecuațiile reacțiilor care se petrec la electrozi când acumulatorul furnizează energie electrică, adică se descarcă, (fig. 4.23) sunt:

(–) $Pb - 2e^- \underset{OA}{\rightleftarrows} Pb^{2+}$

$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows PbSO_4$

(+) $PbO_2 + 4H^+ \rightleftarrows Pb^{4+} + 2H_2O$

$Pb^{4+} + 2e^- \underset{RC}{\rightleftarrows} Pb^{2+}$

$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows PbSO_4$

Ecuația reacției generatoare de curent este:

$$Pb + 2H_2SO_4 + PbO_2 \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Reacțiile sunt reversibile, ceea ce permite regenerarea acumulatorului prin electroliză.
Un element de acumulator se compune dintr-un vas din sticlă, ebonită etc., care conține un electrolit în care se găsesc doi electrozi sub formă de plăci.
Electrolitul are densități diferite în funcție de starea de încărcare în timpul exploatării (tab. 4.1.).

Tabelul 4.1.

Densitatea acidului sulfuric în timpul folosirii acumulatorului

Tipul de acumulator	Densitatea H_2SO_4, g/cm³
Acumulator staționar folosit pentru centrale telefonice, electrice ș.a.	1,20–1,23
Acumulator de tracțiune (pentru alimentarea electrocarelor, locomotivelor electrice etc.	1,24–1,26
Acumulator pentru pornire (auto, tractoare, moto)	1,26–1,28
Acumulator pentru aviație	1,27–1,29
Acumulator pentru iluminat	1,21–1,24

Acumulatorul trebuie protejat de îngheț, deoarece acumulatorul înghețat nu debitează curent.

Sulfatarea plăcilor este un proces de formare a unui exces de sulfat de plumb pe plăci care împiedică reactivarea lor și reîncărcarea acumulatorului. Eliminarea sulfatării este în principiu posibilă: se completează electrolitul cu apă distilată și apoi acumulatorul se încarcă.

Dacă apare „fierberea" încă din primele momente, curentul inițial trebuie coborât până ce „fierberea" încetează. Eliminarea sulfatării este terminată când tensiunea și densitatea ajunse la valori normale nu mai cresc, timp de 4 ore. Se corectează densitatea.

Încărcarea acumulatorului trebuie făcută imediat ce se constată o descărcare importantă.

Cele mai moderne și economice surse de încărcare sunt redresoarele cu tiristoare (semiconductori comandați, care pot regla parametrii redresorului: tensiune, intensitate).

La încărcare (fig. 4.24), se leagă polii acumulatorului la redresor cu bornele la aceeași polaritate. Ecuația reacției care are loc este:

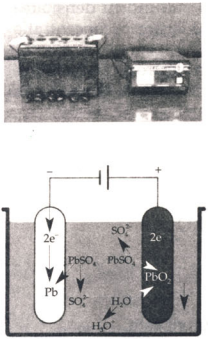


FIG. 4.24. Încărcarea acumulatorului

$$2PbSO_4 + 2H_2O \rightleftarrows Pb + 2H_2SO_4 + PbO_2$$

Sfârșitul încărcării este arătat de constanța densității electrolitului și a tensiunii. La cei doi electrozi se observă degajare de gaze (s-a produs electroliza).

Acumulatorul cu plumb restituie circa 80% din energia introdusă, dezvoltând la electrozi o f.e.m. de 2,0 V, care rămâne practic constantă în tot timpul funcționării.

Bateriile pentru autoturisme sunt formate din 6 elemenți, pentru a furniza 12 V, iar la autocamioane bateriile conțin 12 elemenți.

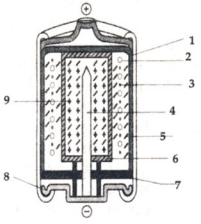


FIG. 4.25.
Pila alcalină
1. carcasă
2. MnO_2 — catod
3. grafit
4. bară de alamă
5. electrolit
6. sac de pânză
7. anod
8. separator anod-catod
9. zinc amalgamat

Acumulatoarele cu plumb se utilizează în proporție de 75–80% în diferite domenii; ele fac obiectul unor cercetări asidue pentru îmbunătățirea performanțelor și reducerea consumurilor de materiale.
Începând cu anul 1902, când Edison și Junger au construit acumulatoare alcaline Ni-Fe și Ni-Cd s-a diversificat gama de acumulatoare și baterii construite și utilizate (fig. 4.25.).

Pile de combustie

În ultimii ani au fost construite și realizate mai multe tipuri de surse de curent neconvenționale, cum ar fi pilele de combustie hidrogen-oxigen (fig. 4.26.) și pila de combustie biochimică.

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

Analizează figura 4.26. și răspunde la următoarele cerințe:

1. Descrie alcătuirea pilei de combustie hidrogen - oxigen.

2. Notează ecuația reacției generatoare de curent.

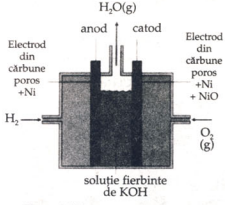


FIG. 4.26.
Pila de combustie
O.A. $2H_2(g) + 4HO^-(aq) - 4e^- \rightarrow 4H_2O(l)$
R.C. $O_2(g) + 2H_2O^*(l) + 4\bar{e} \rightarrow 4HO^-(aq)$

Pila de combustie hidrogen - oxigen este alcătuită dintr-un electrod de hidrogen cuplat cu un electrod de oxigen. Hidrogenul este combustibil.
Ecuația reacției generatoare de curent este:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O.$$

Pila furnizează o f.e.m. de 0,8 V. Drept combustibil se folosește din ce în ce mai mult hidrazina sau metanolul și carburantul oxigenul din aer.
Aceste pile formează baterii care se întrebuințează pentru a acționa motoare în automobile cu rază de acțiune redusă, submarine mici, pentru a lumina faruri sau geamanduri etc. (fig. 4.27)

FIG. 4.27.
Un stivuitor care folosește pile de combustie.

Pila de combustie biochimică

Pila de combustie biochimică (PBC) se bazează pe procese biochimice exoterme, care decurg în mai multe etape controlate de anumite enzime, putând funcționa cu substanțe biologice naturale din organism (PCB directă) sau produse de microorganisme (PCB indirectă). Acestea sunt destinate pentru alimentarea unor stimulatoare cardiace sau pentru prelucrarea reziduurilor umane într-o ecologie izolată, cum ar fi aceea din navele cosmice.

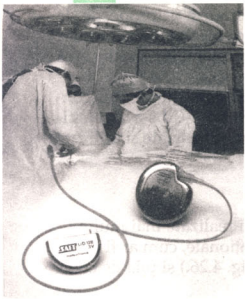


FIG. 4.28. Implantarea unui stimulator cardiac în corpul uman. Sursa de energie este o pilă cu litiu care funcționează 5-10 ani. Consumarea pilei este progresivă și poate fi prevăzută.

PCB directă se bazează pe conversia directă a energiei glucozei din organism în prezența oxigenului și este utilizată la alimentarea stimulatoarelor cardiace, fiind implantată prin operație chirurgicală. Anodul este din platină pură sau aliaje Pt-Ru, iar catodul din Pt sau aliaje Au-Pd. Electrolitul folosit este o soluție tampon de bicarbonat $pH = 7{,}4$ căruia i se adaugă combustibil, O_2 și CO_2 de concentrații apropiate de cele fiziologice. Drept combustibil se poate folosi glucoza, acidul gluconic, fructoza, manoza și glucozamina. O astfel de pilă furnizează un curent de ordinul μA, la 37^0 C ($1\mu A = 10^{-6}A$). Pentru alimentarea stimulatoarelor cardiace, pot fi utilizate și alte pile de combustie, de exemplu, pila cu litiu (fig. 4.28).

OBȚINEREA UNOR SUBSTANȚE SIMPLE ȘI COMPUSE

AB

Obținerea metalelor și a nemetalelor

Majoritatea metalelor se găsesc sub formă de minerale[1] sau minereuri[2] (fig. 4.29.).

Principalele metode prin care se obțin metalele din produșii lor naturali în care sunt conținute sub formă de ioni sunt metodele *electrochimice*, metodele *chimice* și metodele prin *descompunere termică*. Acestea din urmă ar putea fi considerate reacții redox intramoleculare.

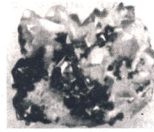
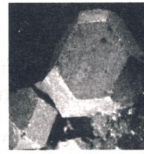
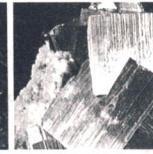


FIG. 4.29.

Minereuri: calcopirită ($CuFeS_2$), criolit $Na_3[AlF_6]$





Minerale: bauxită AlO(OH), galenă (Pbs), pirită (FeS_2), blendă (ZnS)

[1] *Mineralele* sunt substanțe solide, componente ale rocilor și minereurilor, caracterizate de o compoziție bine definită și de proprietăți fizico-chimice constante; se găsesc în scoarța pământului sub formă de oxizi, sulfuri, silicați, carbonați etc.

[2] *Minereurile* sunt agregate chimice sau mecanice de minerale utile și de gangă din care se pot extrage convenabil unul sau mai multe metale. De ex. minereul de fier trebuie să conțină cel puțin 30% Fe, iar cel de cupru cel puțin 2% Cu.

Obținerea metalelor prin metode electrochimice (reducere catodică)

Metodele electrochimice reprezintă de fapt electroliza soluțiilor apoase sau a topiturilor de electroliți.

Electroliza este un proces fizico-chimic complex care se petrece în soluțiile sau topiturile de electroliți când acestea sunt străbătute de un curent electric continuu.

În timpul electrolizei ionii se orientează spre electrozii de semn opus, unde au loc reacții redox — reacții primare și reacții secundare, prin care particulele formate în urma oxidării anodice sau reducerii catodice pot reacționa între ele, cu electrozii, cu solventul sau alte specii chimice prezente în electrolizor.

Electroliza topiturilor de electroliți

Metalele care au potențialele de reducere negative mari (metalele alcaline, alcalino-pământoase, aluminiul) se obțin numai prin electroliza topiturilor de electroliți.

Electroliza clorurii de sodiu topite (fig 4.30.)
Electrolitul este constituit dintr-un amestec de NaCl și $CaCl_2$. Clorura de calciu (P_t = 600°C) se adaugă pentru a coborî temperatura de topire a NaCl (801°C).
În absența curentului electric, ionii topiturii migrează dezordonat. La trecerea curentului prin topitură, ionii migrează spre cei doi electrozi:

$$NaCl_{topit} \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

anod (+) $\quad Cl^- - 1e^- \xrightarrow[\text{O.A.}]{} Cl$ reacție primară;

$2Cl \rightarrow Cl_2$ reacție secundară

catod (–) $\quad Na^+ + 1e^- \xrightarrow[\text{R.C.}]{} Na$ reacție primară;

$nNa \rightarrow Na$ metalic; reacție secundară

Ecuația reacției globale este:

$$2NaCl_{topit} \xrightarrow{\text{electroliză}} 2Na + Cl_2$$

Se constată că alături de sodiu, se obține și clorul.
Calciul metalic se obține prin electroliza unui amestec de $CaCl_2$ și CaF_2.

Aluminiul se obține industrial prin electroliza oxidului de aluminiu (alumină), Al_2O_3 în criolit topit, $Na_3[AlF_6]$, în prezența CaF_2 care scade punctul de topire al amestecului.

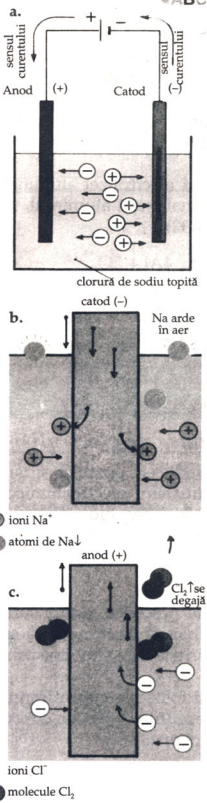


Fig. 4.30. Electroliza clorurii de sodiu topite
a. schema migrării ionilor
b. reprezentarea schematică a reacției de reducere catodică
c. reprezentarea schematică a reacției de oxidare anodică

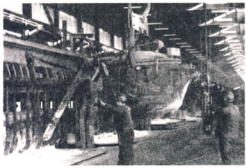
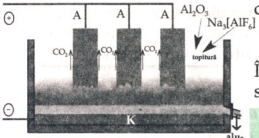


FIG. 4.31.
Electroliza aluminei topite.



A: anod din cărbune K: catod de cărbune

FIG. 4.32.
Schema electrolizei Al_2O_3

Aluminiul nu se obține prin electroliza $AlCl_3$ topită, deoarece clorura de aluminiu nu conduce curentul electric ca urmare a caracterului preponderent covalent al legăturii dintre aluminiu și clor.

Electrolizorul (fig. 4. 31) este format din căzi de oțel, căptușite în interior cu grafit sau plăci de cărbune presat, care constituie *catodul*. *Anozii* sunt confecționați tot din plăci de grafit sau cărbune unite de un cadru comun și sunt suspendați în electrolit.

Fenomenele care au loc în cursul electrolizei aluminei topite sunt complexe, produșii finali sunt aluminiul, la catod, și oxigenul, la anod. (fig. 4.32).

$$2Al_2O_3 \text{ topit} \xrightarrow{\text{electroliză}} 4Al + 3O_2$$

În toate cele trei electrolize exemplificate se remarcă adaosuri de halogenuri: CaF_2, KF sau $Na_3[AlF_6]$ numite *fondanți*.

Substanțele care au rolul de a scădea punctul de topire și de a mări conductibilitatea topiturilor electroliților fără să fie descompuse electrolitic în condițiile electrolizei respective se numesc fondanți.

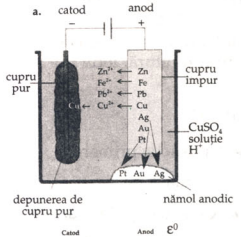
ABC *Electroliza soluțiilor apoase de electroliți*

Metalele care au potențialele de reducere pozitive, situate după hidrogen în seria potențialelor electrochimice, precum și unele metale situate înaintea hidrogenului, cum ar fi plumbul, nichelul, zincul și cadmiul se obțin prin electroliza soluțiilor apoase ale sărurilor.

Rafinarea electrochimică a cuprului

Cuprul brut, obținut prin diferite procedee, este insuficient de pur. În industria electronică și electrotehnică se întrebuințează cupru de înaltă puritate care se obține prin *rafinare*.

Rafinarea electrolitică a cuprului folosește cupru impurificat mai ales cu metale prețioase (minereuri de cupru din țara noastră) sau deșeuri de cupru.



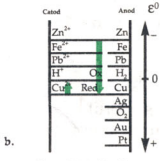


FIG. 4.33. Rafinarea electrolitică a cuprului brut.
a. schema electrolizei
b. raportul potențialelor de reducere

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

Analizează figura 4.33. referitoare la rafinarea electrolitică a cuprului și răspunde la următoarele cerințe:

1. Precizează alcătuirea anodului și catodului.
2. Numește soluția din celula de electroliză.
3. Notează ecuațiile reacțiilor de la electrozi.
4. Ce este nămolul anodic?

STIAȚI CĂ?

Unele dintre întrebuințările cuprului sunt: fabricarea conductorilor emailați pentru bobinaje în industria electrotehnică; fabricarea unor cazane, radiatoare, conducte; în industria chimică drept catalizator și la prepararea unor aliaje (alame, bronzuri ș.a.)

Electrolitul folosit în cazul rafinării cuprului este o soluție de sulfat de cupru și acid sulfuric.

Anodul este format din plăci de cupru brut, iar catodul este o placă din cupru pur. Procesul se numește *electroliză cu anod solubil*.

Sursa de curent trebuie reglată astfel încât din anod să treacă în soluție numai ionii de cupru, care se vor depune pe catod; puritatea cuprului electrolitic este de minimum 99,5%.

Celelalte metale care însoțesc cuprul se depun și formează *nămolul anodic*, de unde se pot recupera.

Ecuațiile reacțiilor care au loc la electrozi sunt:

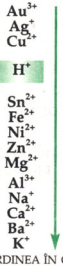
anod (+) $Cu \xrightarrow[\text{O.A.}]{-2e^-} Cu^{2+}$

cu brut

catod (–) $Cu^{2+} \xrightarrow[\text{R.C.}]{+2e^-} Cu\downarrow$

cu pur

Se constată că soluția de sulfat de cupru are numai rolul de a asigura transportul ionilor de la anod la catod, concentrația sa rămânând constantă.



ORDINEA ÎN CARE SE DESCARCĂ UNII IONI POZITIVI LA CATOD, ÎN SOLUȚIE APOASĂ

Electroliza soluției de sulfat de cupru cu electrozi inerți

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

1. Construiește montajul din figura 4.34. folosindu-te de materialele pe care le ai la dispoziție.
2. Alimentează cuva de electroliză.
3. Notează observațiile după circa 5 minute.
4. Scrie ecuațiile reacțiilor care au loc la electrozi și ecuația reacției globale.

În cazul electrolizei soluției de sulfat de cupru cu electrozi inerți (grafit), ecuațiile reacțiilor care au loc la cei doi electrozi sunt:

(+) anod SO_4^{2-} rămân în soluție

$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$ sau
(HO⁻) O.A.

$HO^- - 1e^- \rightarrow HO$; $2HO \rightarrow H_2O + O$; $2O \rightarrow O_2\uparrow$

(–) catod H_2O (H_3O^+) rămân în soluție

$Cu^{2+} + 2e^- \xrightarrow[\text{R.C.}]{} Cu\downarrow$

La electrozi se descarcă ionii care necesită o tensiune mai mică.

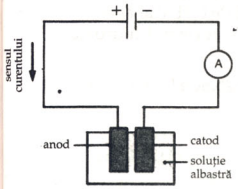


FIG. 4.34. Electroliza soluției de sulfat de cupru cu electrozi inerți.

SO_4^{2-}
NO_3^-
HO^-
Cl^-
I^-

ORDINEA ÎN CARE SE DESCARCĂ UNII IONI NEGATIVI LA ANOD (cel mai ușor se descarcă iodul)

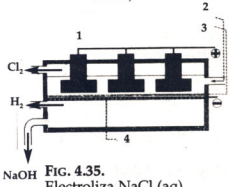


FIG. 4.35. Electroliza NaCl (aq), procedeul cu diafragmă.
1. anozi din grafit.
2. soluție de Na^+ și Cl^-
3. diafragmă
4. catod din fier

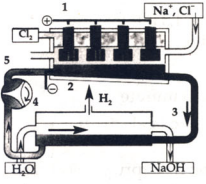


FIG. 4.36. Electroliza NaCl (aq), procedeul care folosește catod de mercur.
1. anod din grafit
2. catod de mercur
3. amalgam
4. pompă
5. mercur

Ecuația globală este:

$$2CuSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{electroliză}} 2Cu + O_2 + 2H_2SO_4$$

Se constată că în acest caz concentrația soluției de sulfat de cupru scade.

Electroliza soluției apoase de clorură de sodiu are o deosebită importanță industrială, deoarece permite fabricarea clorului și a hidroxidului de sodiu.

Procedeele folosite au în vedere împiedicarea unor reacții secundare între produșii electrolizei, cu formare de hipoclorit de sodiu.

Procedeul cu diafragmă (fig. 4.35.) se caracterizează prin separarea spațiului anodic de cel catodic printr-o diafragmă (perete poros) care permite numai trecerea ionilor care asigură transportul curentului electric.

Procedeul care folosește *catod de mercur* (fig. 4.36.) se bazează pe proprietatea sodiului de a forma un amalgam cu mercurul, din care sodiul este trecut apoi în NaOH foarte pur în urma reacției cu apa.

Presupunând că se lucrează cu o soluție de NaCl 6M și că în soluție sunt prezenți ionii Na^+, Cl^-, H_3O^+ și HO^- ecuațiile reacțiilor care se petrec la electrozi sunt:

$$\text{anod (+)}\quad Cl^- - 1e^- \xrightarrow[\text{O.A.}]{} \overset{HO^- \text{ rămân în soluție}}{Cl} \quad \text{reacție primară}$$

$$2Cl \rightarrow Cl_2 \quad \text{reacție secundară}$$

$$\text{catod (–)}\quad 2H_2O + 2e^- \xrightarrow[\text{R.C.}]{} \overset{Na^+ \text{ rămân în soluție}}{H_2} + 2HO^- \quad \text{reacție primară sau}$$

$$H_3O^+ + 1e^- \rightarrow H_2O + H;\ 2H \rightarrow H_2.$$

Potențialele de descărcare ale speciilor prezente sunt: $\varepsilon^0_{Cl^-/Cl} = 1{,}36$ V; potențialul de oxidare al apei, la un catod de fier este 1,97 V. Rezultă că la anod se va oxida clorul. La catod se reduce apa, deoarece potențialul de reducere al sodiului este mai mare: 2,71 V față de 0,41 V al apei.

În soluție rămân ionii Na^+ și HO^-, formând hidroxid de sodiu. Ecuația globală este:

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{electroliză}} 2NaOH + Cl_2 + H_2$$

ABC Obținerea metalelor prin metode chimice. Caracterul oxido-reducător al metalelor și nemetalelor

Clasificarea metodelor chimice pentru obținerea metalelor se poate vedea din figura 4.37.

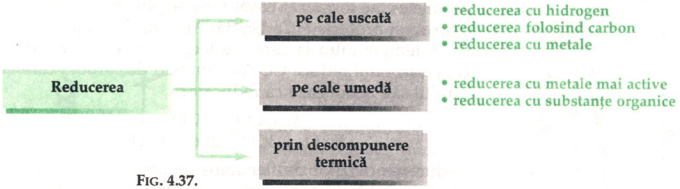


FIG. 4.37.

Reducerea cu hidrogen

Oxizii metalelor care au călduri de formare mai mici sau egale cu ale apei ($\Delta H = -285{,}85$ kJ/mol) pot fi reduși cu hidrogen (fig. 4.38).

Temperatura la care are loc reducerea oxidului depinde de căldura lui de formare.

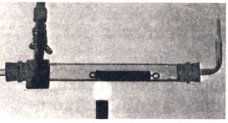


FIG. 4.38. Reducerea oxidului de cupru cu hidrogen.

$$Ag_2O + H_2 \xlongequal{t^\circ \text{ camerei}} 2Ag + H_2O$$

$$CuO + H_2 \xlongequal{\cong 200^\circ C} Cu + H_2O$$

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \xlongequal{400^\circ C} 3Fe + 4H_2O$$

Oxizii care au călduri de formare ceva mai mari decât ale apei sunt reduși cu hidrogen la temperaturi ridicate (Fe, Cr, Ni, Co, Cu, Pb, W ș.a.); oxizii care au călduri mari de formare (oxizii metalelor din grupele I A, a II-a A și aluminiul nu sunt reduși de hidrogen).

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

1. Scrie numerele de oxidare ale atomilor elementelor care trec de la o stare de oxidare la alta în cazul reacțiilor de mai sus.

2. Notează ecuațiile corespunzătoare proceselor de oxidare și de reducere.

3. Numește caracterul de agent oxidant sau de agent reducător al hidrogenului.

Reducerea folosind carbon

Carbonul sub formă de cocs sau mangal, (mai rar) se folosește ca reducător în metalurgie de foarte multă vreme (procedeul cel mai vechi):

$$2MO + C = 2M + CO_2$$

unde M poate fi: Cu, Sn, Pb, Zn, ș.a.

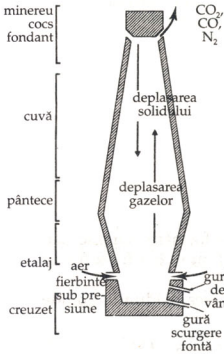
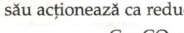


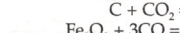
Fig. 4.39. Obținerea fontei în furnal

Metalele care formează carburi nu se pot obține din oxizi prin acest procedeu (Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Zn ș.a.).

Dacă temperatura la care are loc reacția este prea ridicată, carbonul reduce CO_2 la monoxid de carbon, care la rândul său acționează ca reducător:



$$C + CO_2 = 2CO$$



$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

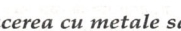
Reducerea oxizilor de fier folosind cărbune stă la baza procedeului industrial pentru obținerea diferitelor varietăți tehnice de fier (fonte, oțeluri), care sunt aliaje fier-carbon și alte elemente.

Carbonul și monoxidul de carbon se folosesc ca agenți reducători în furnale înalte (fig. 4.39.) pentru obținerea fontei.

Reducerea cu metale sau reducerea metalotermică

Metalele se folosesc ca agenți reducători pentru cazul în care reducerea folosind carbonul duce la carburi. Aluminiul este metalul cel mai frecvent folosit pentru obținerea cromului, manganului ș.a., în stare pură. Reacția este puternic exotermă (fig. 4.40), temperatura putând ajunge până la circa 2400°C; metalul se obține în stare topită, iar procedeul este numit *aluminotermie*.

$$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3$$



$$\Delta H = -815 \text{ kJ/mol}$$

În locul aluminiului se pot folosi sodiul, magneziul sau calciul.

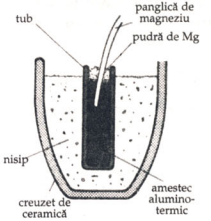


Fig. 4.40. Aluminotermie

Reducerea pe cale umedă

Metoda se aplică pentru obținerea metalelor cu potențiale de oxidare negative din soluțiile apoase ale sărurilor lor (Cu, Hg, Au, Ag, Pt ș.a.), cu ajutorul metalelor care au potențiale de oxidare mai puțin negative sau pozitive.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Reacția metalelor cu sărurile

1. Introdu într-o eprubetă în care se află un cui de fier 2–3 cm³ soluție de sulfat de cupru; notează observațiile.

2. Introdu 2–3 cm³ soluție diluată de azotat de argint într-o eprubetă în care se află o sârmă spiralată de cupru (fig. 4.41); notează observațiile.

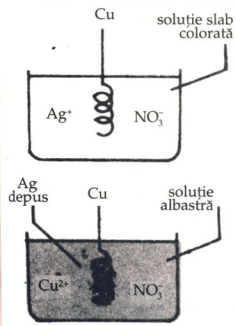
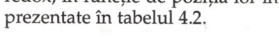
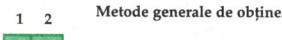


FIG. 4.41. Obținerea argintului prin reducere pe cale umedă.

Fierul deplasează cuprul (arămiu) dintr-o soluție apoasă de sulfat de cupru; cuprul deplasează argintul (alb strălucitor) dintr-o soluție de azotat de argint.



$$Fe + CuSO_4 = Cu\downarrow + FeSO_4$$



$$Cu + 2AgNO_3 = 2Ag\downarrow + Cu(NO_3)_2$$

Procedeul se numește *cementare* în cazul obținerii cuprului din soluții diluate, în care se introduc bucăți de fier. Pe acestea se depune cupru, care apoi se purifică.

Reducerea prin descompunere termică

Este considerată un proces redox intramolecular.

De exemplu, oxizii metalelor nobile (care au căldura de formare mică) se descompun ușor în elemente. Pe această proprietate se bazează și prepararea în laborator a oxigenului prin descompunerea termică a oxidului roșu de mercur (fig. 4.42.)

Metodele generale de obținere a metalelor prin procese redox, în funcție de poziția lor în sistemul periodic sunt prezentate în tabelul 4.2.

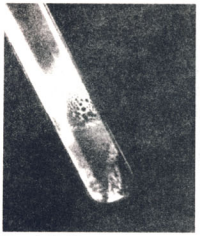


FIG. 4.42. Descompunerea oxidului roșu de mercur

Tabelul 4.2.

Metode generale de obținere a metalelor

1	2											13	14	15
Li	Be													
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Rb	Sr	y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

A. – electroliza topiturilor; B – reducerea oxizilor sau electroliza soluțiilor apoase; C. – prăjirea sulfurilor și reducerea folosind cărbune; D. disocierea termică a compușilor (oxizi, halogenuri).

Analizând reacțiile care au loc cu transfer de electroni se constată că elementele pot fi clasificate în următoarele grupe (tab. 4.3.)

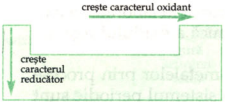
Tabelul 4.3.

Clasificarea elementelor în funcție de proprietățile lor oxido-reducătoare.

Caracterul elementelor	Caracteristicile elementelor	Exemple
Reducătoare	Au 1–3 electroni de valență pe care îi cedează transformându-se în ioni pozitivi $M - ne^- \xrightarrow{oxidare} M^{n+}$	Metalele din grupele I A, a II-a A și a III-a A.

Caracterul elementelor	Caracteristicile elementelor	Exemple
Oxido-reducătoare	Au 4–7 electroni de valență. *Sunt agenți oxidanți* când acceptă 4–1 electroni și se transformă în ioni negativi. $E + ne^- \xrightarrow{\text{reducere}} E^{n-}$	Fluorul și oxigenul sunt numai agenți oxidanți. $S^o + 2e^- \xrightarrow[\text{reducere}]{} S^{-2}$
	Sunt agenți reducători dacă cedează electroni	$S^o - 4e^- \xrightarrow[\text{oxidare}]{} S^{+4}$ $S^o - 6e^- \xrightarrow[\text{oxidare}]{} S^{+6}$

Proprietățile oxido-reducătoare ale ionilor pozitivi și negativi pot fi sintetizate astfel:



Variația caracterului redox în sistemul periodic

Ionii negativi sunt reducători, deoarece pot ceda electroni.

Ionii pozitivi obținuți prin cedarea totală a electronilor de valență sunt oxidanți.

Ionii pozitivi proveniți din atomii elementelor situate în grupele B, tranziționale, prin cedarea electronilor din substraturile *ns* (*n*–1)*d* formează substanțe care au un pronunțat caracter oxidant.

Ionii pozitivi formați prin cedarea parțială a unor electroni de valență au sarcină intermediară și pot avea atât proprietăți reducătoare cât și oxidante.

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ

1. Calculează coeficienții următoarelor reacții folosind metoda redox:

a. $H_2SO_4 + C \rightarrow CO_2 + SO_2 + H_2O$

b. $SO_2 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2SO_4$

2. Precizează ce fel de agent este H_2SO_4 în reacția a. și SO_2 în reacția b.

ABC COROZIUNEA. PROTECȚIA ANTICOROSIVĂ

Consumul de metale și aliaje este în continuă creștere. De aceea, apare deosebit de importantă preocuparea pentru protejarea acestora împotriva coroziunii.

Coroziunea metalelor reprezintă distrugerea metalelor sub acțiunea factorilor fizico-chimici din mediul înconjurător.

În condiții atmosferice, adică în prezența simultană a oxigenului și a umidității, la $pH = 7$, numai aurul, platina și paladiul sunt stabile; de aceea, aceste metale se găsesc și în stare nativă în scoarța terestră; sunt numite *metale nobile*.
Cuprul, mercurul și argintul sunt *metale seminobile* și se găsesc atât în stare liberă, cât și combinată.
Majoritatea metalelor se găsesc numai în stare combinată.

Coroziunea poate fi:

- **chimică**
  - în gaze uscate
  - în lichide fără conductibilitate electrică
- **electrochimică**
  - în soluții de electroliți
  - în prezența umidității
- **biochimică**

În cazul *coroziunii electrochimice*, metalul reacționează cu electrolitul aflat în contact cu el.
Un caz particular îl constituie *electrocoroziunea*, determinată de o sursă externă de curent.
Uneori coroziunea este lentă, produsul de oxidare al metalului îl *pasivează*[1] față de un atac anodic ulterior. Așa se întâmplă cu Fe, Al, Co, Ni introduse în HNO_3 concentrat.
Datorită diferențelor de reactivitate chimică dintre metale, contactul nemijlocit cu soluții de electroliți (mediu corosiv) declanșează procese de electrod specifice pilelor galvanice; metalul mai nobil joacă rol de catod, polarizându-se pozitiv, iar celălalt se oxidează devenind anod, polarizându-se negativ.
Închiderea circuitului metal-soluție se realizează în metal, prin deplasarea electronilor de la anod spre catod, iar în soluție prin deplasarea cationilor de la anod la catod și a anionilor de la catod la anod.
Se deduce că pe anozi are loc distrugerea propriu-zisă a suprafeței metalului.

Coroziunea caroseriei unui automobil

[1] *pasivare* = formarea unui strat superficial subțire, de obicei de oxid, care apără restul metalului de coroziune, făcându-l mult mai rezistent față de agenții atmosferici.

Coroziunea prin micropile se observă la contactul a două metale diferite; exemplu contactele dintre cupru și alamă în schimbătoare de căldură (zincul devine anod și se distruge). În absența ionilor de hidrogen sau a oxigenului dizolvat, nu se constată coroziune. De aceea, în sistemele de încălzire centrală, unde apa fierbinte circulă în volum închis, practic dezaerat, prezența cuprului alături de fier nu cauzează efecte corosive deosebite.

Când o *piesă metalică* se găsește *în contact cu un electrolit* în care accesibilitatea oxigenului de-a lungul piesei este diferită, *se formează o pilă galvanică*. Zonele metalice aflate în contact cu oxigenul în concentrație mai mare formează catodul pilei (polul pozitiv) iar zona mai puțin oxigenată este anodul (polul negativ).

Accesul neuniform al oxigenului provoacă și coroziunea în crevase (crăpături), adică atacul corosiv în fisura existentă între două piese metalice aflate în contact, sau între o piesă metalică și un nemetal. Metalul devine anod iar porțiunea expusă la aer este catodul.

Un exemplu de *coroziune* este coroziunea fierului.

Coroziunea fierului (fig. 4.43.), adică oxidarea acestuia în atmosferă, duce la formarea oxizilor de fier (rugina) în trepte. În prima treaptă se formează oxidul de fier (II) stabil în absența oxigenului. În prezența oxigenului atmosferic, oxidul de fier (II) trece în hidroxid de fier Fe_2O_3, H_2O sau FeO(OH).

În funcție de culoare se cunosc trei feluri de rugină.

- rugina albă: $Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + H_2$
- rugina brună: $4Fe(OH)_2 + O_2 \xlongequal{\text{rapid}} 4FeO \cdot OH + 2H_2O$
- rugina neagră: $2FeO \cdot OH + Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O$

În cazul ruginii fierului apar micropile și locul deteriorat (suprafața liberă a metalului) devine anod.

Procesele care au loc se pot reprezenta astfel:

anod (–) $\quad Fe - 2e^- \xrightarrow[\text{O.A.}]{} Fe^{2+}$

$Fe + 2HO^- - 2e^- \rightarrow FeO + H_2O$

$Fe + 2HO^- - 2e^- \rightarrow Fe(OH)_2$

catod (+) $\quad$ **a.** în apa pură, degazată:

$2H^+ + 2e^- \xrightarrow[\text{R.C.}]{} 2H$

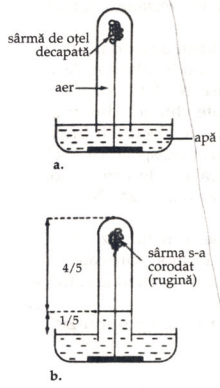


FIG. 4.43. Coroziunea Fe în aer umed

b. în prezența aerului:

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4HO^-$ sau:

$4H^+ + O_2 + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Ionii Fe^{2+} difuzați în apă (electrolit), prin procesul anodic, reacționează cu ionii HO^- din spațiul catodic:

$$Fe^{2+} + 2HO^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

În prezența oxigenului se formează rugina:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 4FeO \cdot OH + 2H_2O.$$

FIG. 4.44.
Cuie plasate în diferite medii corosive.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Studiul influenței aerului, apei, sării și apei sărate asupra coroziunii fierului.

1. Plasează câte două cuie în pahare de plastic, așa cum se vede în desenele următoare (fig. 4.44.).
   a. cuie lăsate în aer;
   b. cuie introduse în apa izolată de mediul exterior cu un strat de ulei;
   c. cuie lăsate în apă de la robinet;
   d. cuie introduse în apă sărată;
   e. cuie umezite cu apă de la robinet;
   f. cuie umezite cu apă sărată.
2. Notează observațiile zilnic, timp de o lună.
3. Întocmește un eseu cu privire la coroziunea fierului, factorii care influențează coroziunea și modalitățile de a diminua acest fenomen nedorit.

ABC Protecția metalelor și aliajelor împotriva coroziunii

Practica a demonstrat că pentru a se obține o protecție eficientă se aplică mai multe procedee. Principalele procedee folosite sunt:

1. Alegerea rațională a materialului din care se construiește instalația în funcție de natura corosivă a mediului.

2. Alierea materialelor metalice cu metale mai stabile în mediu corosiv.

3. Reducerea agresivității mediului corosiv prin absorbția umidității, înlăturarea oxigenului, folosirea inhibitorilor de coroziune.

4. Aplicarea unor depuneri metalice (metoda electrochimică, metalizare, placare), a unor straturi de compuși

anorganici (oxizi, fosfați, silicați) și a unor pelicule protectoare organice (lacuri, vopsele, materiale plastice).

5. Aplicarea protecțiilor electrochimice: catodice și anodice.

6. Exploatarea instalațiilor la parametrii tehnologici.

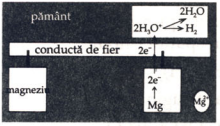


FIG. 4.46. Protecția cu anozi activi

Protecția catodică (fig. 4.46) este larg utilizată în cazul structurilor supuse unui contact permanent cu umiditatea, cum ar fi stâlpii metalici, carena vapoarelor și conductele îngropate. Se poate proceda legând o serie de anozi de-a lungul piesei de protejat (de exemplu din zinc sau din magneziu); anozii protectori sunt mai activi și se vor oxida, protejând conducta, catodul.

O altă variantă de protecție catodică se bazează pe legarea obiectului de protejat (conducta) la polul negativ al unei surse de curent continuu.

Protecția anodică se realizează prin legarea obiectului la polul pozitiv al unei surse de curent continuu.

EVALUARE

Pregătește proba de evaluare

TEMA: Noțiuni de electrochimie

Ce trebuie să înveți?

Noțiuni cheie:

- Oxidare.
- Reducere.
- Electrod normal de hidrogen.
- Potențial de oxido-reducere standard.
- Agent reducător; agent oxidant.
- Electroliză
- Coroziune

Ce competențe trebuie să ai?

- Să clasifici elementele, compușii și sistemele chimice după natura particulei schimbate.
- Să anticipezi comportamentul unei substanțe și al unor sisteme chimice din punct de vedere al transferului de electroni.
- Să modelezi interacțiile dintre particule în cadrul reacțiilor redox.

EVALUARE

- Să stabilești corelații între proprietățile unor substanțe anorganice și utilizările lor.
- Să efectuezi experiențe/experimente referitoare la caracterul oxidant și/sau reducător.
- Să colectezi datele rezultate din experimentele efectuate, să prezinți rezultatele în diferite moduri și să interpretezi rezultatele.
- Să aplici algoritmi specifici în stabilirea coeficienților în reacțiile chimice.
- Să interpretezi fenomene redox în cazul rezolvării situațiilor problemă.
- Să folosești conceptele studiate pentru explicarea unor transformări biologice.

Proba de autoevaluare

60 minute

I. Scrie răspunsul din paranteză sau completează corect fiecare dintre afirmațiile următoare:

1. În reacția $3C + Fe_2O_3 = 3CO + 2Fe$ carbonul are rol de agent . . . . . deoarece pierde doi electroni (oxidant/reducător).
2. Particulele care trec de la un număr de oxidare superior la un număr de oxidare inferior într-o reacție redox participă la un proces de . . . . . (oxidare/reducere).
3. Reacțiile de oxidare și de reducere au loc cu ..... de electroni (cedare/ acceptare/cedare – acceptare).
4. O pilă electrică . . . . . energie electrică (produce/consumă).
5. Acumulatorul cu plumb . . . . . reîncărca (se poate/nu se poate).

10 p.

II. Exprimă, folosind propriile cuvinte, sensul noțiunilor:

1. oxidare; reducere
2. agent oxidant; agent reducător
3. catodul celulei electrolitice — catodul celulei galvanice.

12 p.

III. 1. Numește care dintre reacțiile ale căror ecuații sunt date, sunt reacții redox.

a. $Pb(NO_3)_2 + 2KI = PbI_2\downarrow + 2KNO_3$
b. $2NaI + Br_2 = 2NaBr + I_2$
c. $CuO + H_2 = Cu + H_2O$
d. $AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$

2. Justifică alegerea făcută.

4 p.

EVALUARE

IV. Itemul următor se referă la o celulă galvanică.

1. Enumeră materialele de care ai nevoie pentru a construi o celulă galvanică.
2. Explică de ce este necesară prezența punții de sare.
3. Numește condiția pe care trebuie să o îndeplinească o celulă galvanică pentru a furniza curent electric. **14 p.**

V. O pilă electrică se reprezintă schematic:

$$Al \mid Al^{3+} \parallel Cu \mid Cu^{2+} \quad (e^- \rightarrow)$$

Răspunde la următoarele cerințe:

1. Scrie ecuațiile reacțiilor de oxidare și de reducere.
2. Precizează care este anodul și care este catodul pilei electrice.
3. Calculează f.e.m. a celulei.
4. Descrie direcția în care se deplasează electronii în circuitul exterior și ionii din puntea de sare. **10 p.**

VI. Subliniază simbolul particulei care are caracter oxidant mai accentuat, folosindu-te de anexa 5:

a. Al^{3+} sau Mg^{2+}; **b.** Sn^{4+} sau Sn^{2+};
c. Br_2 sau Cl_2; **d.** F_2 sau $Cr_2O_7^{2-}$. **8 p.**

VII. 1. Stabilește coeficienții ecuațiilor următoare, prin metoda redox:

a. $MnSO_4 + Na_2CO_3 + KNO_3 \rightarrow Na_2MnO_4 + KNO_2 + Na_2SO_4 + CO_2$
b. $MnO_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + MnCl_2 + H_2O$
c. $C + HNO_3 \rightarrow NO_2 + H_2O + CO_2$

2. Numește agentul oxidant pentru fiecare reacție în parte. **15 p.**

VIII. Sulfura de cupru (II) reacționează cu SO_4^{2-} în soluție acidă.

1. Stabilește coeficienții ecuației redox:
$Cu_2S + H_2SO_{4\,conc.} \rightarrow CuS + CuSO_4 + SO_2 + H_2O$
2. O masă de 3,18 g Cu_2S reacționează cu o cantitate de H_2SO_4 în exces.

Calculează volumul (L) de $SO_2(g)$ care se formează la temperatura de 27^0 C și presiunea de 1,64 atm. **9 p.**

IX. Se supun electrolizei următoarele substanțe, folosindu-se electrozi inerți:

a. topitură de $CaCl_2$,
b. soluție apoasă de KI.

Scrie ecuațiile globale corespunzătoare fiecărei electrolize folosindu-te de ecuațiile proceselor de oxidare și de reducere care au loc la electrozi. **8 p.**

EVALUARE

Corectarea probei de autoevaluare

I. 1. reducător; 2. reducere; 3. cedare-acceptare; 4. produce; 5. se poate.

II. Conform manualului.

III. 1. b, c. 2. În aceste reacții sunt două perechi de particule care își schimbă numărul de oxidare.

IV. 1. Două metale cu potențiale de reducere diferite cufundate în soluțiile sărurilor lor, conductori metalici, punte de sare, două vase și un aparat de măsură sau un consumator.

2. Puntea de sare are rolul de a asigura contactul electric între soluții prin intermediul ionilor; ea împiedică amestecarea soluțiilor.

3. Forța electromotoare trebuie să fie mai mare decât zero.

V. 1.

$$Al \xrightarrow[\text{oxidare}]{-3e^-} Al^{3+} \qquad \varepsilon^0_{ox} = \varepsilon_{Al/Al^{3+}} = 1{,}66\ V$$

$$Cu^{2+} \xrightarrow[\text{reducere}]{+2e^-} Cu^0 \qquad \varepsilon^0_{red} = \varepsilon_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}15\ V$$

2. Anodul: Al și soluția sării sale
Catodul: Cu și soluția sării sale

3. $E = \varepsilon^0_{ox} + \varepsilon^0_{red}$; $E = 1{,}81V$

4. În circuitul exterior electronii circulă de la anod (Al/Al^{3+}) spre catod (Cu^{2+}/Cu). Din puntea de sare ionii negativi trec în semicelula anodului, iar ionii pozitivi în semicelula catodului.

VI. a. Al^{3+}; b. Sn^{4+}; c. Cl_2; d. F_2

VII. 1.

a. $MnSO_4 + 2Na_2CO_3 + 2KNO_3 \rightarrow Na_2MnO_4 + 2KNO_2 + Na_2SO_4 + 2CO_2$

b. $MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$

c. $C + 4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + CO_2$

VIII.

1. $\underset{1mol}{\overset{0{,}02\ moli}{Cu_2S}} + 2H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + \underset{1mol}{\overset{x}{SO_2}} + 2H_2O$

2. $\nu_{Cu_2S} = \dfrac{3{,}18\ g}{159\ g/mol} = 0{,}02$ moli

$x = 0{,}02$ moli SO_2 (c.n.).

EVALUARE

$$pV = \nu RT;\ V = \frac{\nu RT}{p};\ V_{SO_2} = \frac{0{,}02 \cdot 0{,}082 \cdot 300}{1{,}64} = 0{,}3\ L$$

IX. a. $CaCl_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2Cl^-$

(+) $Cl^- - 1e^- \xrightarrow[\text{O.A.}]{} Cl$

$2\,Cl \rightarrow Cl_2$

(–) $Ca^{2+} + 2e^- \xrightarrow[\text{RC}]{} Ca$

$CaCl_2 \xrightarrow{\text{electroliză}} Ca + Cl_2$

b. $KI \rightleftarrows K^+ + I^-$

$H_2O \rightleftarrows H^+ + HO^-$

(+) $\overset{HO^-\ \text{rămân în soluție}}{I^-} \xrightarrow[\text{OA}]{-1e^-} I;\ 2I \rightarrow I_2$

(–) $\overset{K^+\ \text{rămân în soluție}}{\overset{H_3O^+}{2H_2O}} \xrightarrow[\text{RC}]{+2e^-} H_2 + 2HO^-$

$2KI + 2H_2O \xrightarrow{\text{electroliză}} I_2 + H_2 + 2KOH.$

APLICAȚII

1 Descrie în ce constă deosebirea dintre conductibilitatea metalelor și conductibilitatea soluțiilor de electroliți.

2 Prezintă diferențele dintre o celulă galvanică și o celulă de electroliză.

3 Definește potențialul de oxido-reducere standard.

4 Subliniază agentul oxidant mai puternic din perechile următoare, folosindu-te de potențialele de oxido-reducere standard.

a. Al^{3+} sau Cu

b. Br_2 sau Mn^{2+}

c. MnO_4^- sau $Cr_2O_7^{2-}$ (în mediu acid)

d. MnO_4^-/H^+ sau MnO_4^-/mediu bazic

5 Determină prin calcul f.e.m. a fiecăreia dintre celulele galvanice.

a. (–) Co/Co^{2+} (1M) $\overset{c_1}{\overset{\rightleftarrows}{\|}}$ Cr^{3+} (1M) | Cr (+)

b. (–) Ni/Ni^{2+} (1M) $\overset{c_2}{\overset{\rightleftarrows}{\|}}$ Br^- (1M) | Br_2 (l) Pt (+)

6.1 Notează formula convențională a celulei galvanice care se bazează pe ecuațiile reacțiilor:

a. $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$

b. $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$

6.2 Calculează f.e.m. a celulei în condiții standard.

APLICAȚII

7 Scrie simbolul pilei care poate fi construită folosind metalele Mg, Ni, Co astfel încât să aibă cea mai mare f.e.m.

8 Scrie ecuațiile chimice pentru două reacții în care sulful acționează ca agent oxidant și două în care acționează ca agent reducător.

9 Un elev a efectuat o serie de experimente și a notat următoarele observații:

- Zn metalic reacționează cu o soluție 1M $Pb(NO_3)_2$ producând Pb metalic și $Zn(NO_3)_2$.
- Zn metalic nu reacționează cu o soluție 1M $MgCl_2$.
- Mg metalic reacționează cu $Pb(NO_3)_2$ producând Pb metalic și $Mg(NO_3)_2$.
- Zn, Mg și Pb reacționează cu o soluție 1M HCl pentru a produce $H_2(g)$.

9.1 Scrie ecuațiile ionice ale reacțiilor efectuate de elev.

9.2 Ordonează aceste specii în funcție de creșterea caracterului lor reducător.

9.3 Emite o ipoteză referitoare la posibilitatea reacției unei plăcuțe din plumb metalic cu o soluție apoasă 1M $Zn(NO_3)_2$.

10.1 Desenează o celulă galvanică a cărei reacție generatoare de curent să aibă ecuația:

$$Cu(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

10.2 Descrie anodul și catodul.

10.3 Precizează direcția deplasării ionilor în puntea de sare și a electronilor în circuitul exterior.

11 O celulă galvanică este alcătuită dintr-un fir de nichel cufundat într-o soluție de $Ni(NO_3)_2$ și un fir de argint imersat în soluție de $AgNO_3$.
În timpul funcționării celulei se constată că masa electrodului de nichel scade, iar masa electrodului de argint crește.
Scrie ecuațiile reacțiilor care s-au petrecut la cei doi electrozi.

12 Răspunde la următoarele întrebări folosindu-te de potențialele de oxido-reducere standard.

Are loc reacția dacă se introduce: **a.** o bucată de zinc într-o soluție de $Co(NO_3)_2$? **b.** o bucată de fier cufundată într-o soluție de $CuSO_4$?

13 Clasifică fiecare dintre transformările următoare în oxidări sau reduceri:

a. $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$; **c.** $Cr^{3+} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$;
b. $Cl_2 \rightarrow Cl^-$; **d.** $NO_3^- \rightarrow NO_2^-$.

APLICAȚII

14 Notează numerele de oxidare deasupra simbolurilor subliniate ale elementelor.
a. $KClO_3$; **b.** Na_2PbO_2; **c.** Bi_2S_3; **d.** NH_3; **e.** $(NH_4)_2SO_4$; **f.** IO_4^-

15 Se consideră ecuațiile notate cu literele a…c.
a. $2Fe_2O_3 + 3C = 4Fe + 3CO_2$
b. $Cl_2 + H_2S = 2HCl + S$
c. $O_2 + 2Ba = 2BaO$

15.1 Scrie ecuațiile proceselor de oxidare și de reducere pentru fiecare caz în parte.

15.2 Numește agentul reducător corespunzător reacțiilor a … c.

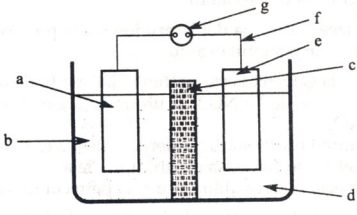
16 Calculează masa (g) de CO_2 care se degajă în reacția a 12,6 g HNO_3 cu o cantitate suficientă de carbon.
Formulele reactanților și produșilor de reacție sunt:

$$C + HNO_3 \rightarrow CO_2 + NO_2 + H_2O$$

17 Notează denumirile substanțelor obținute în urma electrolizei următorilor electroliți folosind electrozi inerți:
a. $CaCl_2$ topit; **b.** soluție apoasă de $Cu(NO_3)_2$.

18 Explică de ce se obțin produși diferiți în urma electrolizei $MgCl_2$ topit și $MgCl_2(aq)$.

19 Desenul reprezintă pila Daniell formată din cupru, soluție de sulfat de cupru, zinc, soluție de sulfat de zinc.



a … … … … … …
b … … … … … …
c … … … … … …
d … … … … … …
e … … … … … …
f … … … … … …
g … … … … … …

1. Completează legenda figurii.
2. Notează care este anodul și care este catodul.
3. Scrie ecuațiile reacțiilor care au loc la electrozi.
4. Numește procesele redox care se petrec la electrozi.
5. Descrie rolul componentei *c* în funcționarea pilei.
6. Notează sensul real al curentului în circuitul exterior.
7. Scrie ecuația reacției totale care are loc în pilă.
8. Reprezintă convențional pila Daniell.
9. Calculează forța electromotoare a pilei.

APLICAȚII

20 Sodiul este un metal biogen, care apare atât în regnul animal cât și în regnul vegetal. În organismul animal, sodiul este introdus mai ales sub formă de NaCl, necesarul zilnic al unui adult este 3–5 g/zi. Fiind cel mai ieftin metal alcalin, sodiul este cel mai folosit în tehnică.

Obținerea industrială a sodiului are la bază electroliza clorurii de sodiu topite. 308 kg NaCl de puritate 94,968% se supun electrolizei în topitură.

a. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc la cei doi electrozi.
b. Notează ecuația reacției globale.
c. Calculează volumul de clor degajat, în m^3.

21 Fierul are o importanță biochimică bine cunoscută, găsindu-se în toate celulele animale și vegetale; el este un component necesar al globulelor roșii ale sângelui (hemoglobina — o combinație complexă naturală care conține Fe^{2+}).

Printre minereurile de fier folosite în siderurgie se află și acelea care conțin oxizi, de exemplu hematitele roșii Fe_2O_3, care se reduc la fier cu oxidul de carbon:

$$Fe_2O_3 + CO \rightarrow Fe + CO_2$$

1. Marchează elementele al căror număr de oxidare se modifică.
2. Scrie ecuațiile proceselor de oxidare și de reducere.
3. Numește agentul oxidant și agentul reducător.
4. Stabilește coeficienții ecuației chimice.
5. Calculează masa de fier (kg) obținută din 5,5 t hematită de puritate 60%.

22 Se consideră următoarele transformări chimice:

a. $Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$
b. $Na + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$
c. $C + HNO_3 \rightarrow NO + CO_2 + H_2O$

1. Marchează elementele al căror număr de oxidare se modifică.
2. Scrie ecuațiile proceselor redox.
3. Notează ce rol joacă H_2SO_4 în reacția a.
4. Stabilește coeficienții celor 3 ecuații.

23 Cuprul și argintul sunt două metale cu mare importanță practică. Nu există nici o ramură a industriei moderne care să se poată dispensa de cupru și aliajele sale. Aliajul argint–cupru se folosește la confecționarea obiectelor de podoabă, a articolelor de uz casnic și pentru baterea monedelor.

Se consideră două celule de electroliză legate în serie. În celula A, se află o soluție apoasă diluată de Ag_2SO_4 și 2 electrozi inerți. În celula B se găsește o soluție de $CuSO_4$ și 2 electrozi din cupru.

APLICAȚII

23.1 Notează ecuațiile reacțiilor care au loc la electrozii celor două celule.

A.	B.
anod (+)	anod (+)
catod (–)	catod (–)

Descrie ce se va întâmpla la anodul cuvei B.

23.2 Sulfatul de cupru $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ intră în compoziția zemii bordeleze care are acțiune toxică asupra bacteriilor și ciupercilor microscopice. Zeama bordeleză conține 1 kg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în 100 kg apă.

a. Calculează concentrația procentuală a soluției.
(μ_{CuSO_4} = 160 kg/kmol; μ_{H_2O} = 18 kg/kmol)

b. Stabilește prin calcul *Eg* al sulfatului de cupru.

c. O soluție de $CuSO_4$ conține 32 g solvat în 250 cm^3 soluție. Determină molaritatea soluției.

23.4 Fierul este un element esențial organismelor vii, implicat în transportul oxigenului în țesuturi și în mecanismele oxidative celulare. Prezența ionilor de fier mărește rezistența organismului la îmbolnăvire, preîntâmpină oboseala, asigură culoarea sănătoasă a pielii. Surse naturale de fier sunt: ficat de porc, rinichi, inimă, gălbenuș de ou, cacao.

Diferitele aliaje ale fierului au multiple utilizări.

1. Unul dintre procedeele pirometalurgice de obținere a fierului constă în reducerea oxidului de fier (III) cu monoxid de carbon:

$$Fe_2O_3 + CO \xrightarrow{t^\circ C} Fe + CO_2$$

Stabilește coeficienții acestei ecuații prin metoda redox; precizează procesele redox și agenții reducător și oxidant.

2. Pentru a se obține 5 t fontă (un aliaj fier–carbon având 3,5% carbon) s-au folosit 10 t Fe_2O_3 cu 25% impurități.

Calculează randamentul de obținere a fontei.

3. a. Scrie ecuațiile reacțiilor fierului cu: acidul clorhidric, clorul, apa și sulfatul de cupru.

b. Denumește substanțele compuse rezultate.

c. Calculează volumul de soluție 0,5 M $SnCl_2$ (litri), necesar pentru a reacționa total cu 40 mL soluție 0,75 M $FeCl_3$.

Notează ecuația reacției chimice.

25 Acumulatorul cu plumb este o sursă de curent electric cu electrolit lichid H_2SO_4 de concentrație 38% (ρ = 1,29 g/cm^3). Gradul de încărcare se verifică prin determinarea concentrației sau densității electrolitului.

Un acumulator semiîncărcat conține H_2SO_4 de concentrație 35% și ρ = 1,26 g/cm^3.

25.1 Notează ecuația reacției corespunzătoare funcționării acumulatorului.

APLICAȚII

25.2 Notează cum variază densitatea soluției (concentrația):
a. în timpul funcționării acumulatorului;
b. în timpul „reîncărcării".

25.3 Calculează concentrația molară pentru acumulatorul semiîncărcat.

26 Înscrie în spațiul din stânga numerelor de ordine ale formulelor substanțelor din coloana A, literele care corespund numărului de oxidare al manganului din coloana B (o literă poate fi folosită o dată, de mai multe ori sau niciodată)..

	A.	B.
.....	**1.** H_2MnO_3	**a.** 0
.....	**2.** $MnSO_4$	**b.** + 2
.....	**3.** K_2MnO_4	**c.** +3
.....	**4.** Mn	**d.** + 4

27 Ionii de crom prezenți în organism contribuie la procesul de creștere, ajută la scăderea tensiunii arteriale, acționează preventiv împotriva diabetului. Surse naturale de crom biogen sunt: ficatul de vițel, carnea de pui, germenii de grâu ș.a.
Una dintre combinațiile sale, $K_2Cr_2O_7$ este un oxidant puternic, utilizat ca substanță standard în iodometrie:

$$K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O + I_2$$

1. Marchează elementele al căror număr de oxidare se modifică.
2. Scrie ecuațiile reacțiilor de oxidare și de reducere.
3. Numește agentul oxidant și agentul reducător.
4. Stabilește coeficienții ecuației date.
5. Notează ce schimbare de culoare se produce în urma acestei reacții.
6. După terminarea reacției se adaugă cloroform și se agită.
Notează care este rolul cloroformului și ce culoare dobândește după agitare.

28 Azotul servește în laborator ca gaz de protecție a substanțelor ușor oxidabile, la umplerea vaselor cu benzină sau alte substanțe inflamabile. Azotul se prezintă în compuși cu numere de oxidare diferite.
Se dau formulele substanțelor: HNO_3, KNO_2, KNO_3, NH_4Cl, N_2O_5, NO_2, N_2, NH_3.
1. Notează numărul de oxidare al azotului în fiecare substanță.
2. Denumește substanțele.
3. Se consideră reacțiile:

$$H_2S + HNO_3 \rightarrow S + NO + H_2O$$

$$MnSO_4 + Na_2CO_3 + KNO_3 \rightarrow Na_2MnO_4 + KNO_2 + Na_2SO_4 + CO_2$$

a. Notează ecuațiile proceselor de oxidare și de reducere.
b. Numește agentul oxidant și agentul reducător.
c. Stabilește coeficienții.

APLICAȚII

29 Manganul biogen ajută la eliminarea oboselii, îmbunătățește reflexele musculare, stimulează memoria și reduce iritabilitatea nervoasă. Surse naturale de mangan sunt: nuci, cereale integrale, frunze de culoare verde, sfeclă. În industrie, manganul se utilizează în metalurgia fierului, iar compușii săi, ca pigmenți împotriva ruginii, catalizatori, agenți oxidanți ș.a.
Se consideră ecuația reacției:

$$Na_2MnO_4 + CH_3 — COOH \rightarrow NaMnO_4 + H_2MnO_3 + CH_3 — COONa + H_2O$$

1. Marchează elementele care își modifică numărul de oxidare.
2. Scrie ecuațiile proceselor de oxidare și de reducere.
3. Numește agentul oxidant și agentul reducător.
4. Stabilește coeficienții ecuației chimice.
5. Denumește toți reactanții și toți produșii reacției.
6. Notează ce modificări de culoare apar în cursul reacției.

30 Reacția fierului cu apa, la temperaturi ridicate este:

$$Fe + H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + H_2$$

Fe_3O_4 se găsește în natură ca mineral, magnetita, fiind un oxid mixt care conține Fe(II) și Fe(III), având o bună conductivitate electrică în stare compactă și rezistență față de agenții chimici. Fe_3O_4 se folosește ca electrozi, de exemplu la electroliza clorurilor alcaline.

a. Marchează elementele care își modifică numărul de oxidare.
b. Scrie ecuațiile proceselor de oxidare și de reducere.
c. Numește agentul reducător.
d. Stabilește coeficienții ecuației.

31 Oxidul de magneziu, sub formă de pulbere albă, amorfă, poartă numele de *magnezia usta* și se folosește în medicină ca neutralizant al hiperacidității gastrice.

a. Scrie ecuațiile următoarelor reacții:
- arderea magneziului în oxigen, cu formare de oxid de magneziu;
- reacția oxidului de magneziu cu apa, în prezența fenolftaleinei;
- reacția magneziului cu apa, la încălzire.

b. Alege reacțiile redox din reacțiile de mai sus și justifică alegerea făcută.
c. Numește culoarea pe care o are fenolftaleina în urma reacției.
d. Explică de ce magneziul reacționează cu apa, prin încălzire și nu reacționează cu apa rece, așa cum reacționează sodiul.

32 Clorul are multiple utilizări, printre care: sterilizarea apei de băut, fabricarea acidului clorhidric, agent oxidant ș.a
Unul dintre procedeele de obținere a clorului are la bază reacția:

$$NaCl + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O + Cl_2$$

APLICAȚII

1. Marchează elementele al căror număr de oxidare se modifică.
2. Scrie ecuațiile proceselor de oxidare și de reducere.
3. Numește agentul oxidant și agentul reducător.
4. Stabilește coeficienții ecuației chimice.

33 Încercuiește dintre variantele date ecuația redox corectă:

A. $4HCl + MnO_2 \rightarrow 2Cl_2 + Mn + 2H_2O$
B. $4HCl + MnO_2 \rightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$
C. $4HCl + 2MnO_2 \rightarrow O_2 + 2MnCl_2 + 2H_2O$
D. $4HCl + MnO_2 \rightarrow O_2 + MnCl_4 + 2H_2O$

TEST

I. Scrie răspunsul din paranteză care completează corect fiecare dintre afirmațiile următoare:

1. Într-o reacție redox, ionii care trec de la un număr de oxidare superior la un număr de oxidare inferior joacă rol de agenți . . . . . (oxidanți/reducători).
2. Metalele cu potențial de reducere pozitiv sunt situate în seria potențialelor electrochimice .....hidrogen (înainte/după).
3. Catodul este electrodul unei celule galvanice, sau al unei celule de electroliză la care are loc . . . . . de electroni (acceptarea/cedarea).
4. Manganul are numărul de oxidare ..... în $KMnO_4$ (+6/+7).
5. În reacțiile redox, metalele sunt agenți . . . . . (oxidanți/reducători).

II. 1. Înscrie în fața numerelor de ordine ale formulelor din coloana A, literele din coloana B care corespund numerelor de oxidare ale elementelor subliniate (o literă se poate folosi o dată, de mai multe ori sau niciodată).

	A	B
. . . . .	1. $K_2\underline{Cr_2}O_7$	a. + 2
. . . . .	2. $K\underline{Mn}O_4$	b. + 3
. . . . .	3. $K_2\underline{Mn}O_4$	c. + 4
. . . . .	4. $\underline{Mn}O_2$	d. + 6
		e. + 7

2. Notează denumirile substanțelor ale căror formule sunt date în coloana A.

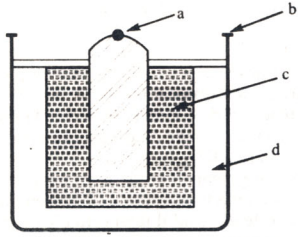
III. Percloratul de amoniu (NH_4ClO_4) și pulberea de aluminiu sunt componentele de bază ale unui tip de combustibil solid în motoarele rachetelor utilizate pentru lansarea navelor spațiale. Aceste substanțe reacționează formând $AlCl_3$, Al_2O_3, H_2O și N_2, ca produși principali.

1. Determină numerele de oxidare ale fiecărui element din combustibil și din produșii de reacție.

TEST

2. Explică de ce Al_2O_3 solid nu conduce curentul electric, iar topitura servește la obținerea aluminiului prin electroliză.
3. Precizează rolul criolitului (Na_3AlF_6) adăugat la Al_2O_3 supus electrolizei, în vederea obținerii aluminiului.

IV. Pila Leclanchè este o pilă uscată, folosită frecvent pentru alimentarea aparatelor de radio cu tranzistori, a lămpilor electrice de buzunar ș.a. În alcătuirea pilei se află un cilindru de zinc, o bară de cărbune, apă, clorură de amoniu, dioxid de mangan, clorură de zinc și un material inert de umplutură.



a ... ...
b ... ...
c ... ...
d ... ...

1. Completează legenda figurii.
2. Notează care este anodul și care este catodul.
3. Scrie ecuațiile reacțiilor care au loc la cei doi electrozi și precizează natura proceselor redox.
4. Răspunde prin da sau nu dacă pila Leclanchè ar produce curent în cazul în care ar lipsi apa (adică ar fi într-adevăr uscată).

V. Încercuiește dintre variantele date afirmația corectă. În reacția dicromatului de potasiu cu sulfatul de fier (II), în mediu de acid sulfuric, raportul molar reducător: oxidant este: A. 1:6; B. 6:1; C. 1:3; D. 3:1.

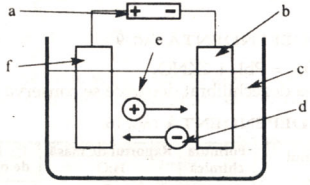
VI. Iodul se găsește în regnul animal, vegetal și mineral, fiind un element constant în țesuturile animalelor.
Iodul se întrebuințează în chimia analitică, în chimia organică și în industria medicamentelor.
Procedeul scoțian de obținere a iodului are la bază reacția:

$$NaI + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + NaHSO_4 + I_2 + H_2O$$

Stabilește coeficienții acestei ecuații, parcurgând următoarele etape:
- marchează elementele care își modifică numărul de oxidare;
- scrie ecuațiile proceselor de oxidare și de reducere;
- numește agentul oxidant și agentul reducător;
- notează coeficienții ecuației date.

TEST

VII. În figură este prezentată o instalație de electroliză:



a ... ...
b ... ...
c ... ...
d ... ...
e ... ...
f ... ...

1. Completează legenda figurii.
2. Definește procesul de electroliză și numește etapele pincipale care se disting în orice proces de electroliză.

CAPITOLUL 1

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ PAG. 9

1. $2KI + Pb(NO_3)_2 = PbI_2 + 2KNO_3$
2. Balanța nu s-a dezechilibrat deoarece se conservă masa substanțelor.

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ PAG. 16

Denumirea oxidului	Formula chimică	Raportul de masă H:O	Raportul maselor de oxigen în cei doi oxizi
oxid de dihidrogen (apă)	H_2O	$\frac{m_H}{m_O} = \frac{2}{16} = \frac{1}{8}$	1
peroxid de hidrogen (apă oxigenată)	H_2O_2	$\frac{m_H}{m_O} = \frac{2}{2 \cdot 16} = \frac{1}{16}$	$\frac{16}{8} = 2$

Pentru aceeași masă de hidrogen, 1 g, masele de oxigen se află între ele în rapoarte de numere întregi și mici 8:16 = 1:2.

APLICAȚII PAG. 22

1.1.1. $\underset{2\text{ moli}}{\overset{0{,}0124\text{ moli}}{2KClO_3}} = \underset{2\text{ moli}}{\overset{0{,}0124\text{ moli}}{2KCl}} + \underset{3\text{ moli}}{\overset{x}{3O_2}}$

100 g $KClO_3$ impur . . . . . 95 g $KClO_3$ pur

2 g $KClO_3 \longrightarrow a$

a = 1,9 g $KClO_3$ pur ⇒ 0,1 g impurități.

$\eta = 80\% \Rightarrow m_{KClO_3}$ descompus $= \frac{80 \cdot 1{,}9\text{ g}}{100} = 1{,}52$ g

$\Rightarrow \nu_{KClO_3}$ descompus = 0,0124 moli

m_{KClO_3} rămas nedescompus este: 1,9 –1,52 g = 0,38 g.

m_{KCl} format = 0,0124 moli · 74,5 g/mol = 0,9238 g

Amestecul solid rezultat conține:

$KClO_3$ nedescompus	0,38 g
KCl format	0,9238g
impurități	0,1 g.

1,4038 g . . . 0,38 g $KClO_3$ . . . 0,9238 g KCl . . . 0,1 g impurități

100 → a → b → c

a = 27,0693% $KClO_3$; b = 65,8070% KCl; c = 7,1235% impurități

1.2. x = 0,0186 moli O_2 (c.n.)

$$pV = \nu RT \Rightarrow V_{O_2} = \frac{0{,}0186\text{ moli} \cdot 0{,}082\text{ L}\cdot\text{atm}\cdot 478\text{ K}}{\text{mol}\cdot\text{K}\cdot\text{atm}} = 0{,}7290\text{ litri}$$

2. $MeBr + AgNO_3 = AgBr\downarrow + MeNO_3$

1 mol AgBr = 188 g . . . . . 80 g Br

13,066 g → x ⇒ x = 5,56 g Br

masa Me = (8,2705–5,56 g) = 2,7105 g

$$\frac{m_{Me}}{m_{Br}} = \frac{E_{Me}}{E_{Br}} \Rightarrow E_{Me} = \frac{2,7105 \cdot 80}{5,56} = 39$$

3. $\underset{1\ mol}{HCl} + \underset{1\ mol}{NaOH} = NaCl + H_2O$

$\nu_{HCl} = 0,2$ moli; $\nu_{NaOH} = 0,3125$ moli

Este în exces NaOH. *m* NaOH exces = 0,1125 · 40 = 4,5 g

4. $\overset{x}{\underset{3\ moli}{3Ba(NO_3)_2}} + \overset{0,0025\ moli}{\underset{1\ mol}{Al_2(SO_4)_3}} = \overset{y}{\underset{3\ moli}{3BaSO_4}}\downarrow + 2Al(NO_3)_3$

$M = \frac{\nu}{V_s} \Rightarrow \nu_{Al_2(SO_4)_3} = 0,0025$ moli. $\nu_{Ba(NO_3)_2} = 0,01$ moli.

$x = 0,0084$ moli $Ba(NO_3)_2$ reacționează

$\nu_{Ba(NO_3)_2}$ exces = 0,0016 moli

$y = 0,0075$ moli $BaSO_4$ => 1,747 g $BaSO_4$

5. $\frac{E_{Ca}}{E_O} = \frac{m_{Ca}}{m_O}; \frac{E_{Ca}}{8} = \frac{71,4285}{28,5714}$ $E_{Ca} = 20$

6. Masa produșilor de reacție este (14,8 + 0,4)g = 15,2 g

Masa substanței B va fi: (15,2–8)g = 7,2 g

7.1.

Formula chimică	Denumirea substanței	Ecuația unei reacții de obținere	Utilizările substanței
HCl	acid clorhidric	$H_2 + Cl_2 = 2HCl$	• fabricarea de cloruri anorganice; • extragerea gelatinei din oase; • tăbăcirea și vopsirea pielor; • decapajul foilor de tablă de oțel care urmează să fie galvanizate; • apă tare (Zn + HCl) folosită pentru lipit metale; • prepararea Cl_2, H_2, H_2S, SO_2 în laborator ș.a.;
CaO	oxid de calciu	$2Ca + O_2 = 2CaO$	• uscarea gazelor; • industria sticlei; • industria îngrășămintelor; • obținerea varului stins.

7.2. Legea conservării masei substanțelor.

8.8.1. $CaCO_3 \xrightarrow{t^o} CaO + CO_2\uparrow$

8.2. $\nu_{CaO} = \frac{224\ kg}{56\ kg/kmol} = 4$ kmoli; $CaCO_3 \rightarrow \overset{4\ k\ moli}{\underset{1\ kmol}{CaO}} + \overset{a}{\underset{1\ kmol}{CO_2}}$ $a = 4$ kmoli CO_2

8.3. $\overset{x}{\underset{1\ kmol}{CaCO_3}} \rightarrow \overset{4\ kmol}{\underset{1\ kmol}{CaO}} + CO_2$; $x = 4$ kmoli $CaCO_3$ => 400 kg.

500 kg piatră de var ..... 400 kg $CaCO_3$

100 kg ⟶ y $y = 80\%$

9. 9.1. % metal = 75%; $\frac{E_M}{E_C} = \frac{75}{25}$; $\frac{E_M}{3} = \frac{75}{25}$; $E_M = 9$

9.2. $E_M = \frac{A_M}{\text{valență}}$; valența $= \frac{27}{9} = 3$

9.3. M_4C_3

10. H_2O_2 $\frac{m_H}{m_O} = \frac{2}{2 \cdot 16} = \frac{1}{16}$; H_2S $\frac{m_H}{m_S} = \frac{2}{32} = \frac{1}{16}$

11.1.

Ecuația reacției	Raportul volumetric		
	al reactanților	al produșilor	între reactanți și produși
$H_2 + Cl_2 = 2HCl$	1:1	—	2:2 = 1:1
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	2:1	—	3:2
$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$	1:3	—	4:2
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	1:2	1:2	3:3 = 1:1

11.2. În reacțiile între gaze din care rezultă produși gazoși, volumele produșilor de reacție sunt mai mici sau cel mult egale cu ale reactanților.

*12. sI $V_1 = 100$ cm³
$c_1 = 25\%$
$\rho = 1{,}15$ g/cm³
sII $V_2 = 500$ cm³
$M = 1$ mol/L
sIII $V_3 = 400$ cm³
$N = 1$ Eg/L

$M_f = \frac{\nu}{V_s\,(L)}$

$c = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100$; $m_d = \frac{c \cdot m_s}{100} = \frac{c \cdot \rho \cdot V_s}{100}$; $\rho = \frac{m_s}{V_s}$

$m_{d_1} = \frac{25 \cdot 1{,}15 \cdot 100}{100} = 28{,}75$ g $H_3PO_4 \Rightarrow 0{,}2933$ moli

$M_f = ?$
$N_f = ?$

$\nu_2 = 1 \cdot 0{,}5 = 0{,}5$ moli

$N = \frac{m_d}{Eg \cdot V} \Rightarrow m_{d_1} = 1 \cdot \frac{98}{3} \cdot 0{,}4 = 13{,}0666$ g

$\nu_3 = 0{,}1333$ moli

$M_f = \frac{(0{,}2933 + 0{,}5 + 0{,}1333)\text{moli}}{1\text{L}} = 0{,}9266$ moli/L

$N_f = pM_f \Rightarrow N = 3 \cdot 0{,}9266 = 2{,}7798$ Eg/L

*13. $2HNO_3 + \underset{1\text{ kmol}}{\overset{x}{CaCO_3}} = \underset{1\text{ kmol}}{\overset{10\text{ kmoli}}{Ca(NO_3)_2}} + CO_2 + H_2O$

13.1 $m_{\text{piatră de var}} = ?$
puritatea 90%
$m_{Ca(NO_3)_2} = 1{,}64$ t $= 1640$ kg

$\nu = \frac{m}{\mu}$; $\nu_{Ca(NO_3)_2} = \frac{1640\text{ kg}}{164\text{ kg/kmol}} = 10$ kmoli

$x = 10$ kmoli $CaCO_3$ pur

$m_{CaCO_3\,pur}$ = 10 kmoli·100 kg/kmol = 100 kg
100 kg piatră de var . . . . . 90 kg $CaCO_3$
$y \longleftarrow$ 1000 kg
y = 1111,1 kg = 1,11 tone

13.2. M = ?
N = ?
$m_{Ca(NO_3)_2}$ = 4,1kg
V_{sol} = 250L

$$M = \frac{\nu}{V_s(L)}$$

$$\nu_{Ca(NO_3)_2} = \frac{4{,}1\ kg}{164\ kg/kmol} = 0{,}025\ kmoli = 25\ moli$$

$$M = \frac{25\ moli}{250L} = 0{,}1\ mol/L\ ;\quad N = \frac{m_d}{Eg \cdot V};\ Eg = \frac{\mu}{2};\ \nu = \frac{m}{\mu}$$

$$N = \frac{\nu \cdot \mu}{\frac{\mu}{2} \cdot V} \Rightarrow N = \frac{2\nu}{V}\ ;\quad N = \frac{2 \cdot 25}{250} = 0{,}2\ Eg/L;$$

sau N = p·M ⇒ N = 2·0,1 = 0,2 Eg/L

TEST PAG. 25

1.a. egal cu; b. masă; c. echivalenții; d. mici.

2.a. f1; a2; b3.

b. $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$
$2KMnO_4 + 16\,HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2\uparrow$
$Cl_2 + H_2O = HCl + [HClO]$

3.3.1. $4HCl + MnO_2 = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$
$6HCl + KClO_3 = KCl + 3H_2O + 3Cl_2$

3.2. 4 kmoli HCl, 146 kg; 1 kmol Cl_2, 71 kg
6 kmoli HCl, 219 kg; 3 kmoli Cl_2, 213 kg

4.4.1. $Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2$
$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$
$2Mg + O_2 = 2MgO$
$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$

4.2. Se notează cu x numărul de moli de magneziu din aliaj și cu y numărul de moli de aluminiu.

$$\begin{cases} x + 1{,}5y = 8{,}75 \\ x + 0{,}5y = 6{,}25 \end{cases}$$

x = 5 moli Mg ⇒ 120 g Mg
y = 2,5 moli Al ⇒ 67,5 gAl

$$\frac{\nu_{Mg}}{\nu_{Al}} = \frac{5}{2{,}5} = \frac{2}{1}$$

4.3. a = 8,75 moli H_2SO_4

4.4. $m_{Mg} + m_{Al}$ = 187,5 g; m impurități = 12,5 g

200 g aliaj . . . 120 g Mg . . . 67,5 g Al . . . 12,5 g impurități
100 g x y z
x = 60% Mg; y = 33,75% Al; z = 6,25% impurități

4.5. ν_{MgO} = 5 moli; 200 g ; $\nu_{Al_2O_3}$ = 1,25 moli;
127,5 g; $m_{MgO} : m_{Al_2O_3}$ = 200:127,5 = 100:63,75

5.5.1. $Ca : \frac{54,0540}{40} = 1,3513$ | 1
$C : \frac{43,2432}{16} = 2,7027$ | : 1,3513 | 2
$H : \frac{2,7027}{1} = 2,7027$ | 2

$(CaO_2H_2)_n$; $n = \frac{74 \text{ g}}{74 \text{ g/mol}} = 1 \Rightarrow Ca(OH)_2$

5.2. $m_{Ca} : m_O : m_H$ = 40 : 32 : 2 = 20 : 16 : 1.

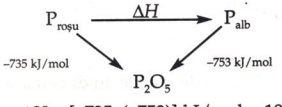
CAPITOLUL 2

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ PAG. 32

1. **a.** $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ $\Delta H<0$
b. $CaCo_{3(s)} \overset{t^o}{=} CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ $\Delta H>0$
c. $Mg_{(s)} + O_{2(g)} = MgO_{(s)}$ $\Delta H<0$
d. $2Na_{(s)} + 2H_2O_{(l)} = 2NaOH_{(s)} + H_{2(g)}$ $\Delta H<0$

2. **a.** exotermă; **b.** endotermă.

APLICAȚII PAG. 39

1.


ΔH = [–735–(–753)] kJ/mol = 18 kJ/mol

2. Căldura degajată sau absorbită, la presiune constantă, când se formează un mol de compus din elemente la 298 K și o atmosferă.
$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$ $\Delta H<0$

3.3.1. ΔH = 177,79 kJ

3.2. $CaCO_3 > CaO > CO_2$

4. **a.** exoterme; **b.** creșterea; **c.** egală; **d.** elementele componente; **e.** negativ.

CAPITOLUL 3

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ PAG. 64

În sifon există un echilibru între CO_2 și H_2O.
Răsturnând sifonul, presiunea scade și echilibrul se strică (CO_2 părăsește sistemul).
Pentru restabilirea echilibrului trebuie să se formeze o nouă cantitate de CO_2, ceea ce explică efervescența.

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ PAG. 64

	$3H_2$	+ N_2	⇄ $2NH_3$
v inițial	a	b	—
v consumați	$3x$	x	—
v echilibru	$a-3x$	$b-x$	$2x$
conc. la echilibru	$\frac{a-3x}{V}$	$\frac{b-x}{V}$	$\frac{2x}{V}$

$$Kc = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 \cdot [N_2]} = \frac{4x^2}{(a-3x)^3\,(b-x)} \frac{\text{moli}^2}{\text{moli}^4}$$

$$\boxed{Kc = \frac{4x^2}{(a-3x)^3\,(b-x)}\ \text{moli}^{-2}}$$

$$Kp = \frac{\dfrac{4x^2}{(a+b-2x)^2} \cdot P^2}{\dfrac{(a-3x)^3}{(a+b-2x)^3} \cdot P^3 \cdot \dfrac{b-x}{(a+b-2x)} \cdot P}$$

$$\boxed{Kp = \frac{4x^2(a+b-2x)^3}{(a-3x)^3 \cdot (b-x) \cdot P^2}}$$

$$Kp = Kc\,\frac{(a+b-2x)^3}{P^2}$$

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ PAG. 72

1. Între prima și a doua treaptă de ionizare există o diferență $Ka_1 : Ka_2$ foarte mare (10^5) deoarece, în urma cedării unui proton, acidul dobândește o sarcină negativă (devine anion) care ține mai strâns următorul proton ce urmează a fi cedat.
2. Acizi foarte slabi: acidul cianhidric, acidul sulfhidric și acidul carbonic în prima treaptă de ionizare precum și acidul sulfuros, sulfhidric și carbonic în a doua treaptă de ionizare.
   Acizi slabi: acidul fluorhidric, azotos, acetic și oxalic, în treapta a doua de ionizare.
   Acizi de tărie medie: acidul sulfuros și acidul oxalic în prima treaptă de ionizare.
   Acizi foarte tari: acidul clorhidric, sulfuric în prima treaptă de ionizare.

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ PAG. 93

$\overset{+1}{K}[\overset{+1}{Ag}\,(\overset{-1}{C}\overset{-1}{N})_2]$ dicianoargint (I) de potasiu (POTASIU DICIANOARGINT I)

$Na_3[AlF_6]$ hexafluoroaluminiu (III) de trisodiu (SODIU HEXAFLUOROALUMINAT)

$\overset{+1}{Na}\,[\overset{+3}{Al}\,(\overset{-1}{OH})_4]^{-1}$ tetrahidroxoaluminiu (III) de sodiu (SODIU TETRAHIDROXOALUMINAT)

$\overset{+1}{K}_3\,[\overset{+3}{Fe}\,(\overset{-1}{CN})_6]^{-3}$ hexacianofier (III) de tripotasiu (POTASIU HEXACIANOFERAT III)

$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ tricloro hexaamino crom (III) (HEXAAMINOCROM III CLORURĂ)

$[\overset{+3}{Fe}(\overset{0}{H_2O})_6]\,\overset{+3}{Cl}_3\overset{-1}{}$ triclorohexaacvofier (III) (HEXAACVOFIER III CLORURĂ)

$[\overset{+3}{Co}(\overset{0}{NH_3})_6]\,\overset{+3}{Br}_3\overset{-1}{}$ tribromohexaaminocobalt (III) (HEXAAMINOCOBALT III BROMURĂ)

$Na[Zn(OH)_3]$ trihidroxozinc (II) de sodiu (SODIU TRIHIDROXOZINC II)

APLICAȚII PAG. 98

1. **1.1.** hidroniu; **1.2.** creșterea; **1.3.** temperaturii și presiunii; **1.4.** crește; **1.5.** omogene; **1.6.** catalizatorilor; **1.7.** 12; **1.8.** protoni; **1.9.** creșterea; **1.10.** creșterea; **1.11.** neutru; **1.12.** cedează; **1.13.** zero; **1.14.** 12; **1.15.** mic; **1.16.** mare; **1.17.** creșterea.

2.

	[Vr]	[VrH⁺]	[HO⁻]
Concentrația inițială (mol/L)	0,01	—	—
Concentrația la echilibru (mol/L)	0,01–x	x	x

La echilibru: $K_b = \dfrac{[VrH^+]\cdot[HO^-]}{[Vr]} = 1{,}1\cdot10^{-8}$

$\dfrac{x^2}{0{,}01-x} = 1{,}1\cdot10^{-8}$; $x^2 = (0{,}01-x)\cdot1{,}1\cdot10^{-8}$; $x^2 = 0{,}011\cdot10^{-8}-1{,}1x\cdot10^{-8}$

Dacă presupunem că x are o valoare foarte mică se poate neglija termenul $1{,}1x10^{-8}$. Deci: $x^2 = 0{,}011\cdot10^{-8}$; $x = \sqrt{1{,}1\cdot10^{-10}} \cong 1\cdot10^{-5}$; $[HO^-] = 10^{-5}$ mol/L

3.3.1. Exces de KSCN — echilibrul se deplasează spre dreapta; exces de KCl — la stânga.

3.2. **a.** hexasulfocianofier (II) de tetrapotasiu
b. ionul complex: Fe atom (ion) central; SCN^- ligand anionic; K sfera de ionizare.

4.4.1. $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$

4.2. $K = \dfrac{[NH_3]^2}{[N_2]\cdot[H_2]^3}$; $[NH_3] = \sqrt{K\cdot[N_2]\cdot[H_2]^3}$

$$[NH_3] = \sqrt{6\cdot10^{-2}\cdot\frac{L^2}{mol^2}\cdot4{,}26\,\frac{mol}{L}\cdot2{,}09^3\,\frac{mol^3}{L^3}}$$

$$[NH_3] = \sqrt{2{,}33\,\frac{mol^2}{L^2}} = 1{,}5264\ mol/L$$

4.3. $m_{sNH_3} = 200$ g
$c_{NH_3} = 3{,}4\%$
$V_{sHNO_3} = 500$ cm³
$N_{HNO_3} = 1$ Eg/L

a. $NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$

b. $c = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100$; $m_d = \frac{c \cdot m_s}{100}$

$N_{HNO_3} = M_{HNO_3} = \frac{\nu}{V_s} \Rightarrow \nu = M \cdot V_s$

$m_{NH_3} = \frac{3{,}4 \cdot 200}{100} = 6{,}8$ g $\Rightarrow$ 0,4 moli ; $\nu_{HNO_3} = 1 \cdot 0{,}5 = 0{,}5$ moli

Reacția având loc mol la mol, rezultă că acidul azotic este în exces:

0,5–0,4 = 0,1 moli ; V_{sHNO_3} exces $= \frac{\nu}{M} = \frac{0{,}1}{1} = 0{,}1L$

5. **a.** crește; **b.** crește; **c.** scade; **d.** crește

6. $H_2A \rightleftarrows HA^- + H^+$ $\quad K_a = \frac{\propto^2}{1-\propto} \cdot c$; $\quad c = 0{,}2$ moli/L

7. $M = \frac{\nu}{V_s} = \frac{m_d}{\mu \cdot V_s} \Rightarrow M = 0{,}06$ moli/L

$pH = 2$; $[H^+] = 10^{-2}$; $[H^+] = \sqrt{Ka \cdot c}$; $K_a = \frac{[H^+]^2}{c} \Rightarrow K_a = 16{,}66 \cdot 10^{-4}$

8. $\propto = \frac{\text{nr. molecule ionizate}}{\text{nr. total de molecule}}$; $\propto = \frac{60}{100} = \frac{x - 0{,}3}{x}$

$x = 0{,}75$ mol/L; $M = \frac{\nu}{V_s} \Rightarrow \nu = 2{,}25$ moli

9. $K = \frac{\propto^2 c}{1-\propto}$; $\quad K = \propto^2 c$; $\quad \propto_1 = 2\propto$; $\quad K_a = \propto_1^2 c_1$; $\quad \propto^2 c = \propto_1^2 c_1$

$c_1 = \frac{c}{4}$; $c = M = \frac{\nu}{V_s} \cdot \frac{\nu}{V_1} = \frac{\nu}{4V} \Rightarrow V_1 = 4V$; $V_1 = 1200$ cm³; $\Delta V = 900$ cm³

10.1. Aluminiul nu reacționează cu apa datorită stratului protector de oxid care acoperă în mod obișnuit suprafața metalului.

10.2. $Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$; $\quad AlCl_3 + 3NaOH \rightarrow Al(OH)_3 + 3NaCl$

10.3. $Al(OH)_3$ este o bază mai slabă decât $Mg(OH)_2$. Tăria bazelor scade în perioadă de la stânga la dreapta, în același sens cu scăderea caracterului metalic: pentru a ceda cei $3e^-$ de pe ultimul strat al aluminiului se consumă o energie mai mare decât pentru a ceda $2e^-$ în cazul magneziului.

10.4. **a.** $Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$
$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4]$
b. $Al(OH)_3$ are caracter amfoter

11.1. $v = k\,[NOCl]^2$

11.2. $k = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$ L/mol·s

12.

Ecuația / mol/L	$CH_3-COOH + C_2H_5-OH \rightleftarrows CH_3-COOC_2H_5 + H_2O$			
Inițial	0,1	0,15	—	—
Se consumă	x	x	—	—
La echilibru	$0{,}1-x$	$0{,}15-x$	x	x

$$K_a = \frac{[CH_3\text{–}COOC_2H_5]\cdot[H_2O]}{[CH_3\text{–}COOH]\cdot[C_2H_5\text{–}OH]}$$

$$[CH_3\text{–}COOC_2H_5] = \frac{K_a\,[CH_3\text{–}COOH]\cdot[C_2H_5\text{–}OH]}{[H_2O]}$$

Înlocuind valorile concentrațiilor se obține o ecuație de gradul al doilea: $3x^2 - x + 0{,}06 = 0$

În condițiile problemei, x poate avea numai valoarea 0,078; deci $[CH_3\text{–}COOC_2H_5] = 0{,}078$ moli/L.

$$M = \frac{m_d}{\mu \cdot V_{(s)}} \Rightarrow m_d = 6{,}864 \text{ g}.$$

13. $K_p = 1{,}66$

Ecuația / p, atm	CO_2	+ H_2	⇄ CO	+ H_2O
Inițial	0,200	a	0,150	0,200
La echilibru	x	y	0,230	t

Se observă că în noua strare de echilibru pCO a crescut cu 0,08 atm. Ținând cont că reacția are loc mol la mol, presiunile celorlalte gaze vor fi: $p_{CO_2} = 0{,}20 - 0{,}08 = 0{,}12$ atm; $p_{H_2O} = 0{,}20 + 0{,}08 = 0{,}28$ atm.

$$p_{H_2} = \frac{p_{CO}\cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2}} = 0{,}31 \text{ atm}.$$

14. Se aplică algoritmul învățat în clasa a IX-a:

Volum KOH → Moli KOH → Moli H_3PO_4 → Concentrația molară a H_3PO_4

35 cm³ | $M = \frac{\nu}{V}$, $\nu = 5{,}25\cdot10^{-3}$ | $\nu_1 = \frac{\nu}{2}$, $\nu_1 = 2{,}625\cdot10^{-3}$ | $M_1 = \frac{\nu_1}{V_1}$, $M_1 = 0{,}066$ moli/L

15. **a.** H_2O; **b.** HF; **c.** H_2CO_3; **d.** NH_4^+.

16. $2HCl + Mg(OH)_2 = MgCl_2 + 2H_2O$

17. **a,b** Conform manualului.

18. **a.** $NaHSO_4 + H_2O \rightleftarrows \underset{BT}{NaOH} + \underset{AT}{H_2SO_4}$ caracter neutru

b. $NaHSO_4 + CaCO_3 = \underset{solubil}{NaHCO_3} + CaSO_4$

19. Conform manualului (legea Ostwald).

20. **a.** $H_3AsO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_2AsO_4^-$

$H_2AsO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HAsO_4^{2-}$

$HAsO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + AsO_4^{3-}$

b. dihidrogenoarsenatul (arsenatul diacid, $H_2AsO_4^-$) și hidrogenoarsenatul (arsenatul acid, $HAsO_4^{2-}$) au caracter amfoter.

21. Numărul de moli de acid ionizat va fi: $\frac{1,3 \cdot 0,1}{100} = 0,0013$ moli CH_3COOH/L

Numărul de moli de apă care reacționează este tot 0,0013 moli H_2O/L.

Un litru de apă conține $1000\ g \cdot \frac{1\ mol}{18\ g} = 55,55$ moli. Se consumă numai 0,0013 moli H_2O/L. Deci, 55,55 moli/L . . . 0,0013 moli

100 moli/L . . . . . $x \Rightarrow x = 0,0023$ moli H_2O

Se consideră că practic, apa rămâne constantă în urma acestei reacții.

22.

Specii chimice în soluție / mol/L	NH_3	NH_4^+	HO^-
Inițial	0,1	—	—
La echilibru	$0,1 - 2,8 \cdot 10^{-6}$	x	$2,8 \cdot 10^{-6}$

$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + HO^-$

$[NH_3]_{echilibru} = [NH_3]_{inițial} - 2,8 \cdot 10^{-6} = 0,1 - 2,8 \cdot 10^{-6}$

(Pentru fiecare mol de ioni HO^- format se consumă un mol NH_3, deci concentrația scade mol la mol)

Neglijăm $2,8 \cdot 10^{-6}$ în raport cu 0,1 și deci, $[NH_3]_{echilibru} = 0,1$ mol/L

$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [HO^-]}{[NH_3]} = \frac{x \cdot 2,8 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $x = 0,64$ mol/L la echilibru

Din această cantitate, numai $2,8 \cdot 10^{-6}$ mol se formează prin ionizarea amoniacului iar ceea ce rămâne provine din clorura de amoniu adăugată.

23. 24. Conform manualului

25. $M = \frac{m_d}{\mu V_s}$; $M = \frac{4,3 \cdot 10^{-5}\ g}{323\ g/mol \cdot 1L} = 1,327 \cdot 10^{-7}$ mol/L

$PbCrO_4(s) \rightleftarrows Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$

$Ps = [Pb^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}] = (1,327 \cdot 10^{-7})^2$ mol²/L²

$Ps = 1,76 \cdot 10^{-14}$ mol²/L²

26. $\underset{1\ mol}{\overset{1,3 \cdot 10^{-4}\ moli}{Ag_2CrO_4(s)}} \rightleftarrows \underset{2\ moli}{\overset{x}{2Ag^+_{(aq)}}} + \underset{1\ mol}{\overset{y}{CrO_4^{2-}}}_{(aq)}$

$Ps = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]$; $x = 2,6 \cdot 10^{-4}$ moli/L Ag^+; $y = 1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/L CrO_4^{2-}

Ioni / mol/L	Ag^+	CrO_4^{2-}
Inițial	—	—
La echilibru	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$

$P_s = (2,6 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 1,3 \cdot 10^{-4}$ moli³/L $= 8,788 \cdot 10^{-12}$

SOLUȚIILE EXERCIȚIILOR și PROBLEMELOR

TEST PAG. 103

1.1.1. $v = k[NO]^2 \cdot [Cl_2]$g; 1.2. $k = 9{,}12\ L^2/mol^2h$

2. $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\cdot[H_2]^3};\ [NH_3] = \sqrt{K\cdot[N_2]\cdot[H_2]^3};\ [NH_3] = 1{,}52\ mol/L$$

3.3.1. **a.** $H_3O^+ - H^+ \rightleftarrows H_2O$; **b.** $HCl - H^+ \rightleftarrows Cl^-$;
c. $NH_4^+ - H^- \rightleftarrows NH_3$; **d.** $HSO_4^- - H^+ \rightleftarrows SO_4^{2-}$.

3.2. **a.** $HO^- + H^+ \rightleftarrows H_2O$; **b.** $CN^- + H^+ \rightleftarrows HCN$;
c. $NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+$; **d.** $H_2PO_4^- + H^+ \rightleftarrows H_3PO_4$

4.

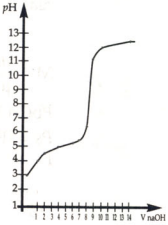
Acid	+	Bază	⇄	Bază conjugată	+	Acid conjugat
HNO_3 acid azotic	+	H_2O apă		NO_3^- anion azotat	+	H_3O^+ cation hidroniu
H_2SO_4 acid sulfuric	+	Cl^- anion clorură		HSO_4^- anion hidrogenosulfat (sulfat acid)	+	HCl acid clorhidric
$H_2PO_4^-$ anion dihidrogenofosfat (fosfat diacid)	+	HO^- anion hidroxid		HPO_4^{2-} anion hidrogenofosfat (fosfat acid)	+	H_2O apă
H_2S acid sulfhidric	+	NH_2^- anion amidură		HS^- anion hidrogenosulfură (sulfură acidă)	+	NH_3 amoniac

5. **a.** 1; **b.** 14; **c.** 3

6. **a.** Vezi graficul alăturat.
b. pH = 6,4 – 11,2
c. Punctul de echivalență la 8,89 cm^3 NaOH 0,1 M pentru 10cm^3 acid acetic, concentrația acidului

$$M_aV_a = M_bV_b = M_{acid} = \frac{0{,}1\ mol/L\cdot 8{,}89\cdot 10^{-3}}{10\cdot 10^{-3}\ L} \text{ este:}$$

$$M_{acid} = 0{,}08895\ mol/L.$$



CAPITOLUL 4

APLICAȚII PAG. 114

a. $2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 10FeSO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$

$$\begin{array}{c|l} 2 & \overset{+7}{Mn} \xrightarrow[\text{reducere}]{+5e^-} \overset{+2}{Mn} \\ 5 & \overset{+2}{2Fe} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} \overset{+3}{2Fe} \\ \hline & \overset{+7}{2Mn} + 10\overset{+2}{Fe} \rightarrow \overset{+2}{2Mn} + 10\overset{+3}{Fe} \end{array}$$

$KMnO_4$ A.O.

b. $2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 2KOH = 2K_2\overset{+6}{Mn}O_4 + H_2O + [\overset{0}{O}]$

2 | $\overset{+7}{Mn} \xrightarrow[\text{reducere}]{+1e^-} \overset{+6}{Mn}$ $KMnO_4$ A.O

$\overset{-2}{O} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} [\overset{0}{O}]$

$2\overset{+7}{Mn} + \overset{-2}{O} \rightarrow 2\overset{+6}{Mn} + [\overset{0}{O}]$

c. $2K\overset{+7}{Mn}O_4 + H_2O \rightarrow 2KOH + 2\overset{+4}{Mn}O_2 + 3[\overset{0}{O}]$

2 | $\overset{+7}{Mn} \xrightarrow[\text{reducere}]{+3e^-} \overset{+4}{Mn}$ $K\,MnO_4$ A.O.

3 | $\overset{-2}{O} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} [\overset{0}{O}]$

$2\overset{+7}{Mn} + 3\overset{-2}{O} \rightarrow 2\overset{+4}{Mn} + 3[O]$

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ PAG. 115

a. $3C + 4HNO_3 \rightarrow 4NO + 3CO_2 + 2H_2O$
b. $S + 2HNO_3 \rightarrow 2NO + H_2SO_4$
c. $3P + 5HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 5NO + 3H_3PO_4$

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ PAG. 122

a. $2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 8H_2SO_4 + 10\overset{+2}{Fe}SO_4 = K_2SO_4 + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 5\overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + 8H_2O$

2 | $\overset{+7}{Mn} \xrightarrow[\text{reducere}]{+5e^-} \overset{+2}{Mn}$ $KMnO_4$ AO

5 | $\overset{+2}{2Fe} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} \overset{+3}{2Fe}$

$2\overset{+7}{Mn} + 10\overset{2+}{Fe} \rightarrow 2\overset{+2}{Mn} + 10\overset{+3}{Fe}$

b. $2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 2KOH = 2K_2\overset{+6}{Mn}O_4 + H_2O + [\overset{0}{O}]$

2 | $\overset{+7}{Mn} \xrightarrow[\text{reducere}]{+1e^-} \overset{+6}{Mn}$ $KMnO_4$ AO

$\overset{-2}{O} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} [\overset{0}{O}]$

$2\overset{+7}{Mn} + \overset{-2}{O} \rightarrow 2\overset{+6}{Mn} + [\overset{0}{O}]$

c. $2K\overset{+7}{Mn}O_4 + H_2O = 2KOH + 2\overset{+4}{Mn}O_2 \downarrow + [\overset{0}{O}]$

2 | $\overset{+7}{Mn} \xrightarrow[\text{reducere}]{+3e^-} \overset{+4}{Mn}$ $KMnO_4$ AO

3 | $\overset{-2}{O} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} \overset{0}{O}$

$2\overset{+7}{Mn} + 3\overset{-2}{O} \rightarrow 2\overset{+4}{Mn} + 3[\overset{0}{O}]$

SOLUȚIILE EXERCIȚIILOR și PROBLEMELOR

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ PAG. 123

1. a. $3C + 4H\overset{+5}{N}O_3 = 4\overset{+2}{N}O + 3CO_2 + 2H_2O$

   b. $\overset{0}{S} + 2H\overset{+5}{N}O_3 = 2\overset{+2}{N}O + H_2\overset{+6}{S}O_4$

   c. $3\overset{0}{P} + 5H\overset{+5}{N}O_3 + 2H_2O = 5\overset{+2}{N}O + 3H_3\overset{+5}{P}O_4$

2. Acidul azotic este agentul oxidant.
   Carbonul, sulful și fosforul sunt agenți reducători.

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ PAG. 133

- $\overset{+1}{Ag_2}O + \overset{0}{H_2} = 2\overset{0}{Ag} + \overset{+1}{H_2}O$

$$2\overset{+1}{Ag} \xrightarrow[\text{reducere}]{+2e^-} 2\overset{0}{Ag}$$

$$2\overset{0}{H} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} 2\overset{+1}{H} \qquad H_2 \quad \text{A.R.}$$

- $\overset{+2}{Cu}O + \overset{0}{H_2} = \overset{0}{Cu} + \overset{+1}{H_2}O$

$$\overset{+2}{Cu} \xrightarrow[\text{reducere}]{+2e^-} \overset{0}{Cu}$$

$$2\overset{0}{H} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} 2\overset{+1}{H} \qquad H_2 \quad \text{A.R.}$$

- $Fe_3O_4 + 4\overset{0}{H_2} = \overset{0}{Fe} + \overset{+1}{H_2}O$

$$\left.\begin{array}{l} \overset{+2}{Fe} \xrightarrow[\text{reducere}]{+2e^-} \overset{0}{Fe} \\ 2\overset{+3}{Fe} \xrightarrow[\text{reducere}]{-6e^-} 2\overset{0}{Fe} \end{array}\right\} 8e^-$$

$$2\overset{0}{H} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} 2\overset{+1}{H} \qquad H_2 \quad \text{A.R}$$

ACTIVITATE INDEPENDENTĂ PAG. 136

a. $2H_2\overset{+6}{S}O_4 + \overset{0}{C} = \overset{+4}{C}O_2 + 2SO_2 + 2H_2\overset{+4}{O}$

$$\begin{array}{c|l} 2 & \overset{+6}{S} \xrightarrow[\text{reducere}]{+2e^-} \overset{+4}{S} \\ & \overset{0}{C} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-4e^-} \overset{+4}{C} \\ \hline & \overset{+6}{2S} + \overset{0}{C} \rightarrow \overset{+4}{2S} + \overset{+4}{C} \end{array} \qquad H_2SO_4 \quad \text{A.O.}$$

b. $5\overset{+4}{S}O_2 + 2K\overset{+7}{M}nO_4 + 2H_2O = 2\overset{+2}{M}nSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2\overset{+6}{S}O_4$

$$\begin{array}{c|l} 5 & \overset{+4}{S} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e} \overset{+6}{S} \qquad SO_2 \text{ A.R.} \\ 2 & \overset{+7}{Mn} \xrightarrow[\text{reducere}]{+5e^-} \overset{+2}{Mn} \\ \hline & \overset{+4}{5S} + 2\overset{+7}{Mn} \rightarrow \overset{+6}{5S} + \overset{+2}{2Mn} \end{array}$$

APLICAȚII PAG. 144

1. Metalele sunt conductori electronici, în timp ce soluțiile de electroliți sunt conductori ionici.
2. Celula galvanică produce curent electric, celula de electroliză consumă curent electric.
3. Conform manualului
4. **a.** cuprul; **b.** Mn^{2+}; **c.** MnO_4^-; **d.** MnO_4^-/H^+
5. **a.** $E = \varepsilon^0_{ox} + \varepsilon^0_{red} = 0{,}28–0{,}74 = –0{,}46$ V; **b.** $E = (0{,}25 + 1{,}06)V = 1{,}31V$.

6.1. (–) Ni | Ni^{2+} $\overset{e^-}{\|}$ Sn^{2+} | Sn (+)

6.2. $E = (0{,}25–0{,}14)V = 0{,}11V$.

7. Mg | Mg^{2+} $\overset{e^-}{\|}$ Ni^{2+} | Ni $\qquad E = 2{,}12$ V
8. Sulful agent oxidant $\qquad$ Sulful agent reducător

$\overset{0}{S} + 2Na = Na_2\overset{-2}{S}$ $\qquad$ $\overset{0}{S} + K_2Cr_2O_7 = K_2\overset{+6}{S}O_4 + Cr_2O_3$ ($-6e^-$)

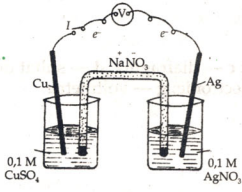
$\overset{0}{S} + H_2 = H_2\overset{-2}{S}$ $\qquad$ $\overset{0}{S} + 2HNO_3 = H_2\overset{+6}{S}O_4 + 2NO$

9.1. $Zn + Pb(NO_3)_2 = Zn(NO_3)_2 + Pb$; $Mg + Pb(NO_3)_2 = Mg(NO_3)_2 + Pb$
$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$; $Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2\uparrow$
$Pb + 2HCl = PbCl_2 + H_2\uparrow$

9.2. Pb $\quad$ Zn $\quad$ Mg

9.3. Nu reacționează

10.1.



10.2. Anodul: plăcuță de cupru/soluție care conține Cu^{2+}
Catodul: plăcuță de argint/soluție care conține Ag^{+}

10.3. Ionii negativi din puntea de sare se deplasează în semicelula anodului, iar cei pozitivi, în semicelula catodului.
În circuitul exterior electronii trec de la anod la catod.

11. anod (–) $Ni - 2e^- \xrightarrow[\text{O.A.}]{} Ni^{2+}$

catod (+) $2Ag^{+1} + 2e^- \xrightarrow[\text{R.C.}]{} Ag$

12.1. **a.** $Zn + Co(NO_3)_2$ da $E>0$
b. $Fe + CuSO_4$ da $E>0$

13. **a.** reducere; **b.** reducere; **c.** oxidare; **d.** reducere.

14. **a.** +5; **b.** +2; **c.** +3; **d.** –3; **e.** –3 și +6; **f.** +7.

15. **a.** $\overset{+3}{Fe} \xrightarrow[\text{reducere}]{+3e^-} \overset{0}{Fe}$ Fe_2O_3 A.O.

$\overset{0}{C} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-4e^-} \overset{+4}{C}$ C A.R.

b. $\overset{0}{Cl} \xrightarrow[\text{reducere}]{+1e^-} \overset{-1}{Cl}$ Cl_2 A.O.

$\overset{-2}{S} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} \overset{0}{S}$ H_2S A.R.

c. $\overset{0}{O} \xrightarrow[\text{reducere}]{+2e^-} \overset{-2}{O}$ O_2 AO

$\overset{0}{Ba} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} \overset{+2}{Ba}$ Ba AR

16. $\underset{\text{0,2 moli}}{\underset{4\text{ moli}}{4\overset{+5}{H}NO_3}} + \underset{x}{\underset{}{3\overset{0}{C}}} = \underset{3\text{ moli}}{3\overset{+4}{C}O_2} + 4\overset{+2}{N}O + 2H_2O$

$$\nu_{HNO_3} = \frac{12{,}6\text{ g}}{63\text{ g/mol}} = 0{,}2\text{ moli}$$

$x = 0{,}15$ moli CO_2 => 6,6 g CO_2

17. **a.** Ca și Cl_2; b. Cu, HNO_3, O_2

18. Conform manualului

19.1. Legenda figurii:
a — zinc; **b** — sulfat de zinc; **c** — diafragmă; **d** — sulfat de cupru; **e** — cupru; **f** — conductor electronic; **g** — voltmetru.

19.2. anodul (–) Zn/Zn^{2+}
catodul (+) Cu^{2+}/Cu

19.3. (–) $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$
(+) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

19.4. la anod — oxidare
la catod — reducere

19.5. Diafragma (c) împiedică amestecarea soluțiilor, dar permite trecerea ionilor sulfat.

19.6. Prin circuitul exterior electronii trec de la zinc la cupru

19.7. $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu \downarrow$
sau: $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu \downarrow$

19.8. $(-)\ Zn/Zn^{2+}\ //\ Cu^{2+}/Cu(+)$

19.9. $E = \varepsilon^0_{ox} + \varepsilon^0_{red}$ sau $E = \varepsilon^0_{(+)} - \varepsilon^0_{(-)}$
$E = (0{,}76 + 0{,}34)V = 1{,}1V$

20.1. $(+)\ Cl^- - 1e^- \rightarrow Cl$ $\qquad$ $(-)\ Na^+ + 1e^- \rightarrow Na$
$2Cl \rightarrow Cl_2$

20.2. $\underset{2\ kmoli}{\overset{5\ kmoli}{2NaCl_{topit}}} \xrightarrow{electroliză} \underset{1\ kmol}{\overset{a}{2Na + Cl_2\uparrow}}$

20.3. 100 kg NaCl impur..... 94,968 kg NaCl pur
308 kg $\longrightarrow$ x
$x = 292{,}5$ kg NaCl pur $\rightarrow$ 5 kmoli ; $a = \nu_{Cl_2} = 2{,}5$ kmoli $\rightarrow 56\ m^3$

21.1. $\overset{+3}{Fe_2O_3} + 3\overset{+2}{CO} = 2\overset{0}{Fe} + 3\overset{+4}{CO_2}$

21.2. $2\ \overset{+3}{Fe} \xrightarrow[reducere]{+3e^-} \overset{0}{Fe}$
$3\ \overset{+2}{C} \xrightarrow[oxidare]{-2e^-} \overset{+4}{C}$
$2\overset{+3}{Fe} + 3\overset{+2}{C} \rightarrow 2\overset{0}{Fe} + 3\overset{+4}{C}$

21.3. Fe_2O_3 agent oxidant
CO agent reducător

21.4. coeficienții

21.5. $\mu_{Fe_2O_3} = 160$ kg/kmol
$\underset{1\ kmol}{\overset{20{,}625\ kmoli}{Fe_2O_3}} + 3CO \rightarrow \underset{2\ kmol}{\overset{x}{2Fe}} + 3CO_2$
100 kg hematită . . . . . 60 kg Fe_2O_3
5500 kg $\qquad$ y
$y = 3300$ kg $Fe_2O_3 \Rightarrow \nu = 20{,}625$ kmoli Fe_2O_3
$x = 41{,}25$ kmoli Fe $\Rightarrow$ 2310 kg Fe

22. a. $\overset{0}{Cu} + 2H_2\overset{+6}{S}O_4 = \overset{+2}{Cu}SO_4 + \overset{+4}{S}O_2 + 2H_2O$
$\overset{0}{Cu} \xrightarrow[oxidare]{-2e^-} \overset{+2}{Cu}$
$\overset{+6}{S} \xrightarrow[reducere]{+2e^-} \overset{+4}{S}$
H_2SO_4 este agent oxidant

b. $2\overset{0}{Na} + 2\overset{+1}{H_2O} = \overset{+1}{Na}OH + \overset{0}{H_2}$

$$2 \;\Big|\; Na \xrightarrow[\text{oxidare}]{-1e^-} \overset{+}{Na}$$

$$ \;\Big|\; 2\overset{+1}{H} \xrightarrow[\text{reducere}]{+e^-} 2\overset{0}{H}$$

c. $3\overset{0}{C} + 4\overset{+5}{HNO_3} = 4\overset{+2}{NO} + 3\overset{+4}{CO_2} + 2H_2O$

$$3 \;\Big|\; \overset{0}{C} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-4e^-} \overset{+4}{C}$$

$$4 \;\Big|\; \overset{+5}{N} \xrightarrow[\text{reducere}]{+3e^-} \overset{+2}{N}$$

23.1. A anod (+) $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2(g) + 4H^+$
catod (–) $Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag\downarrow$

B anod (+) $Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$
catod (–) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu\downarrow$

23.2. a. $m_{CuSO_4} = ?$
$m_{sol} = 101$ kg
$m_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = 1$ kg
$m_{H_2O} = 100$ kg

$$c = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100$$

m_d: 250 kg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$..... 160 kg $CuSO_4$
1 kg ⟶ x $\quad x = 0{,}64$ $CuSO_4$

$$c = \frac{0{,}64 \cdot 100}{101} = 0{,}6336\%$$

b. $Eg_{CuSO_4} = \frac{\mu}{2}$; $Eg = \frac{160}{2} = 80$ g

c. $M = \frac{\nu}{V_s}$; $\nu = \frac{m}{\mu}$; $\nu_{CuSO_4} = \frac{32\text{ g}}{160\text{ g/mol}} = 0{,}2$ moli; $M = \frac{0{,}2\text{ moli}}{0{,}250\text{ L}} = 0{,}8$ moli/L

24.1. $Fe_2\overset{+3}{O_3} + \overset{+2}{C}O \xrightarrow{t^0} \overset{0}{Fe} + \overset{+4}{C}O_2$

$$\Big|\; 2\overset{+3}{Fe} \xrightarrow[\text{reducere}]{+6e^-} 2\overset{0}{Fe} \qquad Fe_2O_3 \text{ agent oxidant}$$

$$\Big|\; 3\overset{+2}{C} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} \overset{+4}{C} \qquad C \text{ agent reducător}$$

$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$

24.2. $m_{fontă} = 5$ t
%C = 3,5
$m_{Fe_2O_3} = 10$ t;
25% impurități

100 t Fe_2O_3 impur..... 75 t Fe_2O_3
10 t Fe_2O_3 impur ⟶ x
$x = 7{,}5$ t Fe_2O_3 pur

100 t fontă..... 3,5 t C..... 96,5 t Fe
5 t fontă ⟶ y ; $y = 4{,}825$ t Fe (practic)

160 t Fe_2O_3 ..... 112 t Fe

7,5 t Fe_2O_3 ⟶ z ; z = 5,25 t Fe (teoretic)

$\mu = \frac{P}{T} \cdot 100 \longrightarrow \mu = \frac{4,825}{5,25} \cdot 100 = 91,9047\%$

24.3. **a.** $2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$

$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$

$3Fe + 4H_2O \overset{t^0}{=} Fe_3O_4 + 4H_2$

$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu \downarrow$

b. Clorură de fier (III) sau clorură ferică

Clorură de fier (II) sau clorură feroasă

oxid feroferic

sulfat de fier(II) sau sulfat feros

c. $\underset{1\ mol}{\overset{x}{SnCl_2}} + \underset{2\ moli}{\overset{0,01\ moli}{2FeCl_3}} = SnCl_4 + 2FeCl_2$

$V_{SnCl_2} = ?$	$N = p \cdot M$; $M = N/p$;
$M_{SnCl_2} = 0,5$ mol/L	$M_{FeCl_3} = \frac{0,75}{3} = 0,25$ moli/L
$V_{FeCl_3} = 40$ ml	$M = \frac{\nu}{V_s(L)}$; $\nu = M \cdot V_s$
$N_{FeCl_3} = 0,75$ Eg/L	

$\nu_{FeCl_3} = 0,25 \cdot 40 \cdot 10^{-3} = 10 \cdot 10^{-3}$ moli = 0,01moli

$x = 0,005$ moli $SnCl_2$

$V_s = \frac{\nu}{M} \Rightarrow V_s = \frac{0,005}{0,5} = 0,01$L

Se poate folosi relația $N_{ox} \cdot V_{ox} = N_{red} \cdot V_{red}$

25.1. $PbO_2(s) + Pb(s) + 4H^+ + 2SO_4^{2-} = 2PbSO_4(s) + 2H_2O$

25.2. **a.** La descărcare ρ și *c*% scad

b. La „reîncărcare" ρ și *c*% cresc

25.3. $c. = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100$ | $\Rightarrow M = \frac{c \cdot \rho \cdot 10}{\mu}$

$\rho = \frac{m_s}{V_s}$

$M = \frac{m_d}{\mu \cdot V_s}$ | $M_{H_2SO_4} = \frac{35 \cdot 1,26 \cdot 10}{98} = 4,5$ moli/L

26. d1; b2; e3; a4.

27.1. $K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 + K\overset{-1}{I} + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + \overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3 + H_2O + \overset{0}{I_2}$

27.2. $2\overset{+6}{Cr} + 6e^- \xrightarrow[\text{reducere}]{} 2\overset{+3}{Cr}$; $K_2Cr_2O_7$ agent oxidant

27.3. $2\overset{-1}{I} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} 2\overset{0}{I}\ 3$; KI agent reducător

27.4. $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3I_2$

27.5. Are loc o schimbare a culorii de la portocaliu, ($K_2Cr_2O_7$), la verde, ($Cr_2(SO_4)_3$).

27.6. Cloroformul extrage I_2 din sistem.
Culoarea cloroformului devine violet.

28.1. $\overset{+5}{H}\overset{}{N}O_3$, $\overset{+3}{K}\overset{}{N}O_2$, $\overset{+5}{K}\overset{}{N}O_3$, $\overset{-3}{N}H_4Cl$, $\overset{+5}{N_2}O_5$, $\overset{+4}{N}O_2$, $\overset{0}{N_2}$, $\overset{-3}{N}H_3$

28.2. acid azotic, azotit de potasiu, azotat de potasiu, clorură de amoniu (țipirig), pentoxid de azot (pentaoxid de diazot), dioxid de azot (hipoazotidă), azot molecular, amoniac

$$H_2\overset{-2}{S} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{0}{S} + \overset{+2}{N}O + H_2O$$

$$3 \mid \overset{-2}{S} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} \overset{0}{S}\ ;\ H_2S \text{ agent reducător}$$

$$2 \mid \overset{+5}{N} \xrightarrow[\text{reducere}]{+2e^-} \overset{+2}{N}\ ;\ HNO_3 \text{ agent oxidant}$$

$$3H_2S + 2HNO_3 = 3S + 2NO + 4H_2O$$

b. $\overset{+2}{M}nSO_4 + Na_2CO_3 + K\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow Na_2\overset{+6}{M}nO_4 + K\overset{+3}{N}O_2 + Na_2SO_4 + CO_2$

$$\overset{+2}{Mn} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-4e^-} \overset{+6}{Mn}\ ;\ MnSO_4 \text{ agent reducător}$$

$$2 \mid \overset{+5}{N} \xrightarrow[\text{reducere}]{+2e^-} \overset{+3}{N}\ ;\ KNO_3 \text{ agent oxidant}$$

$$MnSO_4 + 2Na_2CO_3 + 2KNO_3 \rightarrow Na_2MnO_4 + 2KNO_2 + Na_2SO_4 + 2CO_2.$$

29.1. $Na_2\overset{+6}{M}nO_4 + CH_3-C(=O)OH = Na\overset{+7}{M}nO_4 + H_2\overset{+4}{M}nO_3 + CH_3-C(=O)O^-Na^+ + H_2O$

29.3. $2 \mid \overset{+6}{Mn} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-1e^-} \overset{+7}{Mn}\ ;\ Na_2MnO_4$ agent reducător

$\overset{+6}{Mn} \xrightarrow[\text{reducere}]{+2e^-} \overset{+4}{Mn}\ ;\ Na_2MnO_4$ agent oxidant

29.4. $3Na_2MnO_4 + 4CH_3-C(=O)OH = 2NaMnO_4 + H_2MnO_3 + 4CH_3-C(=O)O^-Na^+ + H_2O$

29.5. manganat de sodiu, acid acetic, permanganat de sodiu, acid manganos, acetat de sodiu, apă.

29.6. Culoarea se modifică de la verde (Na_2MnO_4) la violet ($NaMnO_4$).

30. **a.** $Fe + H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + H_2$

b. $\overset{0}{Fe} \xrightarrow{-2e^-} \overset{+2}{Fe}$ } oxidare $8e^-$

$2\overset{0}{Fe} \xrightarrow{-6e^-} 2\overset{+3}{Fe}$

$4 \mid 2\overset{+}{H} \xrightarrow{+2e^-} 2\overset{0}{H}$ reducere

$3\overset{0}{Fe} + 8\overset{+1}{H} \rightarrow \overset{+2}{Fe} + 2\overset{+3}{Fe} + 8\overset{0}{H}$; **c.** Fe este agent reducător

d. $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$

31. **a.** $2Mg + O_2 = 2MgO$

$MgO + H_2O = Mg(OH)_2$

$Mg + 2H_2O \overset{t^0}{=} Mg(OH)_2 + H_2$

b. Reacțiile redox sunt reacțiile Mg cu O_2 și cu H_2O caldă, deoarece în aceste reacții Mg își schimbă N.O. de la zero la +2.

c. Fenolftaleina are culoarea roșu-carmin, deschis.

d. Magneziul reacționează numai cu apa caldă deoarece el ionizează mai greu decât sodiul. Aceasta se explică prin faptul că pentru a ceda cei $2e^-$ de valență ai magneziului se consumă o energie de ionizare mai mare decât în cazul sodiului.

32.1. $\overset{-1}{Na}Cl + \overset{+4}{Mn}O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + \overset{+2}{Mn}SO_4 + H_2O + \overset{0}{Cl_2}$

32.2. $2\overset{-1}{Cl} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} 2\overset{0}{Cl}$

$\overset{+4}{Mn} \xrightarrow[\text{reducere}]{+2e^-} \overset{2+}{Mn}$

32.3. NaCl agent reducător ; MnO_2 agent oxidant

32.4. $2NaCl + MnO_2 + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2$.

33. D

TEST PAG. 151

I. **1.** oxidanți; 2. după; 3. acceptarea; 4. +7; 5. reducători.

II. **1.** d1, e2, d3, c4.

2. dicromat de potasiu, permanganat de potasiu, manganat de potasiu, dioxid de mangan.

III. **1.** $\overset{-3}{N}\overset{+1}{H_4}\overset{+7}{Cl}\overset{-2}{O_4}$, $\overset{0}{Al}$, $\overset{+3}{Al}\overset{-1}{Cl_3}$, $\overset{+3}{Al_2}\overset{-2}{O_3}$, $\overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}$, $\overset{0}{N_2}$

2. În Al_2O_3 solid, ionii ocupă poziții fixe în rețea.

În topitură, ionii părăsesc pozițiile fixe din cristal, devin mobili.

3. Criolitul micșorează temperatura de topire a Al_2O_3.

IV. Conform manualului

V. B

VI. $\overset{-1}{Na}I + \overset{+4}{Mn}O_2 + H_2SO_4 \rightarrow \overset{+2}{Mn}SO_4 + NaHSO_4 + \overset{0}{I_2} + H_2O$

$2\overset{-1}{I} \xrightarrow[\text{oxidare}]{-2e^-} 2\overset{0}{I}$; NaI agent reducător

$\overset{+4}{Mn} \xrightarrow[\text{reducere}]{+2e^-} \overset{+2}{Mn}$; MnO_2 agent oxidant

$2NaI + MnO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 2NaHSO_4 + I_2 + 2H_2O$

VII. Conform manualului

ANEXA 1 - Călduri de formare standard ale unor substanţe (25°C, 1 atm)

Nr. crt.	Substaţa	$\Delta H^0_{f,298}$ kJ/mol (kcal/mol)	Nr. crt.	Substaţa	$\Delta H^0_{f,298}$ kJ/mol (kcal/mol)	Nr. crt.	Substaţa	$\Delta H^0_{f,298}$ kJ/mol (kcal/mol)
1	$Ag_{(s)}$	0 (0)	25	$AgCl_{(s)}$	–126,8 (–30,3)	49	$H_2O_{(g)}$	–241,84 (–53,30)
2	$Al_{(s)}$	0 (0)	26	$AgNO_{3(s)}$	–120,7 (–28,85)	50	$H_2O_{(l)}$	–285,84 (–68,32)
3	$Br_{2(l)}$	0 (0)	27	$Ag_2O_{(s)}$	–30,56 (–7,30)	51	$H_2O_{2(l)}$	–187,02 (–44,20)
4	$Br_{2(g)}$	30,92 (7,39)	28	$BaCO_{3(s)}$	–1202 (–287,3)	52	$H_2SO_{4(l)}$	–811,30 (–193,92)
5	$C_{diamant}$	1,897 (0,453)	29	$BaCl_{2(s)}$	–859,9 (–205,5)	53	$H_3PO_{4(l)}$	–1271,94 (–304)
6	C_{grafit}	0 (0)	30	$BaSO_{4(s)}$	–1465 (–350,2)	54	$H_3PO_{4(s)}$	–1283,65 (–306,50)
7	$Cl_{2(g)}$	0 (0)	31	$CO_{(g)}$	–110,5 (–26,41)	55	$KCl_{(s)}$	–435,85 (–104,80)
8	$Cu_{(s)}$	79,51 (19,00)	32	$CO_{2(s)}$	–393,51 (–94,05)	56	$KClO_{3(s)}$	–391,20 (–93,50)
9	$F_{2(g)}$	0 (0)	33	$CaCO_3$	–1206 (–288,2)	57	$K_2Cr_2O_{7(s)}$	–2033 (–485,90)
10	$H_{2(g)}$	0 (0)	34	$CaO_{(s)}$	–635,1 (–151,8)	58	$K_2SO_{4(s)}$	–1433,44 (–342,66)
11	$I_{2(s)}$	0 (0)	35	$Ca(OH)_{2(s)}$	–986,2 (–235,7)	59	$MgCO_{3(s)}$	–1096,21 (–262,6)
12	$I_{2(g)}$	62,24 (14,88)	36	$CuO_{(s)}$	–165,3 (–39,5)	60	$MgCl_{2(g)}$	–641,83 (–153,40)
13	$K_{(s)}$	0 (0)	37	$CuS_{(s)}$	–48,5 (–11,6)	61	$MgO_{(s)}$	–601,24 (–143,70)
14	$Li_{(s)}$	0 (0)	38	$CuSO_{4(s)}$	–771,1 (–184,3)	62	$NH_{3(g)}$	–46,19 (–11,04)
15	$Mg_{(s)}$	0 (0)	39	$Cu_2O_{(s)}$	–167,36 (–40,00)	63	$NH_{3(l)}$	–69,87 (–16,7)
16	$N_{2(g)}$	0 (0)	40	$Cu_2S_{(s)}$	–82,01 (–19,60)	64	$(NH_4)_2SO_{4(s)}$	–1179,30 (–281,86)
17	$Na_{(s)}$	0 (0)	41	$FeCO_{3(s)}$	–747,68 (–178,70)	65	$NH_4NO_{3(s)}$	–365,10 (–87,26)
18	$Ni_{(\alpha)}$	0 (0)	42	$FeO_{(s)}$	–263,68 (63,20)	66	$NO_{(g)}$	90,37 (21,60)
19	$O_{2(g)}$	0 (0)	43	$Fe_3O_{4(s)}$	–1117,71 (–266,80)	67	$NO_{2(g)}$	33,89 (8,09)
20	$O_{3(g)}$	142,3 (34,0)	44	$Fe_2O_{3(s)}$	–821,32 (–290,30)	68	$N_2O_{(g)}$	81,55 (19,5)
21	P_{alb}	0 (0)	45	$FeSO_{4(s)}$	–922,57 (–220,50)	69	$N_2O_{4(g)}$	9,37 (2,24)
22	$P_{roşu}$	–18,41 (–4,4)	46	$HBr_{(g)}$	–35,98 (–8,6)	70	$N_2O_{5(g)}$	12,5 (3,06)
23	$P_{b(s)}$	0 (0)	47	$HCl_{(g)}$	–92,30 (–22,06)	71	$NaCl_{(s)}$	–410,9 (–98,21)
24	$P_{i(s)}$	0 (0)	48	$HNO_{3(l)}$	–173,0 (–41,35)	72	$NaHCO_{3(s)}$	–947,4 (–226,43)
						73	$ZnCO_{3(s)}$	–810,7 (–193,76)
						74	$ZnO_{(s)}$	–349,0 (–83,4)

ANEXA 2 - Energia de legătură E_l

Legătura	Combinația sau tipul de combinații	E_l (după Pauling-Sîrkin) kJ/mol	kcal/mol
C ≡ N	HCN	611,1	146
H – O	H_2O	460,2	110
H – P	PH_3	264	63
H – S	H_2S	343	82
H – C	HCN	–	–
N ≡ N	N_2	712,4	170,2
O – O	H_2O_2	146	35
Si – Cl	$SiCl_4$	–	–
Si – H	SiH_4	–	–
H – H	H_2	429,5	102,6
H – F	HF	617,4	147,5
H – Cl	HCl	429,5	102,6
H – Br	HBr	365,4	87,3
H – I	HI	298,9	71,4
Cl – Cl	Cl2	241,9	57,8
Cl – Br	BrCl	220,6	52,7
Cl – I	Cl I	182	43,4
Br – Br	Br2	193	46,1
Br – I	Br I	179,6	42,9
I – I	I2	151,5	36,5
C = O	CO	884,9	211,5
Na – Br	NaBr	366,9	87,7
Na – Cl	NaCl	407,9	97,5

ANEXA 3 - Constantele de ionizare ale unor acizi și baze, la 25°C

ACIZI					
Denumirea	Formula	K_a	Denumirea	Formula	K_a
Acetic	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	Hipobromos	HBrO	$2,50 \cdot 10^{-9}$
Carbonic	$CO_2(aq) + H_2O$	$4,50 \cdot 10^{-7}$	Hipocloros	HClO	$5,00 \cdot 10^{-8}$
Cianhidric	HCN	$6,20 \cdot 10^{-10}$	Sulfhidric	H_2S	$8,90 \cdot 10^{-8}$
Fosforic (orto)	H_3PO_4	$7,60 \cdot 10^{-3}$	Sulfuros	H_2SO_3	$1,70 \cdot 10^{-2}$
Fosforos	H_3PO_4	$1,60 \cdot 10^{-2}$			

BAZE					
Denumirea	Formula	K_a	Denumirea	Formula	K_a
Acetat	CH_3COO^-	$5,50 \cdot 10^{-10}$	Hidroxid de calciu	$Ca(OH)_2$	$4,00 \cdot 10^{-2}$
Amoniac soluție	$NH_3 + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	Hidroxid de plumb	$Pb(OH)_2$	$9,55 \cdot 10^{-4}$

ANEXA 4 - Produsele de solubilitate ale unor substanțe greu solubile (moli/L), la 25°C

Formula substanței	P_s	Formula substanței	P_s	Formula substanței	P_s	Formula substanței	P_s
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Ag_2SO_4	$1,6 \cdot 10^{-5}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$NiCO_3$	$6,6 \cdot 10^{-9}$
AgCN	$2,3 \cdot 10^{-16}$	$BaCO_3$	$5,1 \cdot 10^{-9}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	$PbCO_3$	$1 \cdot 10^{-13}$
Ag_2CO_3	$8,21 \cdot 10^{-12}$	$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$FeCO_3$	$3,47 \cdot 10^{-11}$	$PbCl_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$CaCO_3$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$FePO_4$	$1,3 \cdot 10^{-22}$	$PbCrO_4$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$AgCrO_4$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$Ca_3(PO_4)_2$	$2 \cdot 10^{-29}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$1 \cdot 10^{-10}$	$CaSO_4$	$2,37 \cdot 10^{-5}$	MgF_2	$6,5 \cdot 10^{-9}$	$PbSO_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	$CuCO_3$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$Ni(CN)_2$	$3 \cdot 10^{-23}$	$ZnCO_3$	$1,45 \cdot 10^{-11}$

ANEXA 5 - Potențiale normale (ε^0) în raport cu potențialul de hidrogen la 25°C

Simbol element	Treapta superioară de oxidare	+ne	Treapta inferioară de oxidare	ε^0, V
Ag	Ag^+	+e	Ag↓	+0,7994
Al	Al^{3+}	+3e	Al↓	–1,66
Au	Au^{3+} Au^{3+} Au^+	+2e +3e +e	Au^+ Au↓ Au↓	+1,41 +1,50 +1,68
Ba	Ba^{2+}	+2e	Ba↓	–2,90
Be	Be^{2+}	+2e	Be↓	–1,85
Br	Br_2	+2e	$2\ Br^-$	+1,087
Ca	Ca^{2+}	+2e	Ca↓	–2,87
Cd	Cd^{2+}	+2e	Cd↓	–0,402
Ce	Ce^{3+}	+3e	Ce↓	–2,33
Cl	Cl_2↓	+2e	$2\ Cl^-$	+1,359
Co	Co^{3+} Co^{3+} Co^{2+}	+e +3e +2e	Co^{2+} Co↓ Co↓	+1,84 +0,33 –0,28
Cr	Cr^{3+} Cr^{3+} Cr^{2+} $Cr_2O_7^{-2} + 14H^+$	+e +3e +2e +6e$^-$	Cr^{2+} Cr↓ Cr↓ $2Cr^{3+} + 7H_2O$	–0,41 –0,74 –0,91 +1,33
Cu	Cu^{2+} Cu^+ Cu^{2+}	+2e +e +e	Cu↓ Cu↓ Cu^+	+0,337 +0,521 +0,153
F	F_2↑	+2e	$2\ F^-$	+2,87
Fe	Fe^{3+} Fe^{3+} Fe^{2+}	+e +3e +2e	Fe^{2+} Fe↓ Fe↓	+0,771 –0,036 –0,440
H	$2\ H^+$ $2\ H^+(10^{-7}\ M)$	+2e +2e	H_2↑ H_2↑	±0,0000 –0,414
I	I_2↓ I_2	+2e +2e	$2\ I^-$ $2\ I^-$	+0,530 +0,621
K	K^+	+e	K↓	–2,295
Li	Li^+	+e	Li↓	–3,03
Mg	Mg^{2+}	+2e	Mg↓	–2,37
Mn	MnO_2↓ + 4 H^+ MnO_4^- + 4 H^+ MnO_4^- + 2 H_2O MnO_4^- MnO_4^- + 4 H^+ MnO_4^- + 2 H_2O MnO_4^- + 8 H^+	+2e +2e +2e +e +3e +3e +5e	Mn^{2+} + 2 H_2O MnO_2↓ + 2 H_2O MnO_2↓ + 4 OH^- MnO_4^{-2} MnO_2↓ + 2 H_2O MnO_2↓ + 4 OH^- Mn^{2+} + 4 H_2O	+1,23 +2,26 +0,6 +0,56 +1,69 +0,60 +1,51
Na	Na^+	+e	Na↓	–2,713
Ni	Ni^{2+}	+2e	Ni↑	–0,23
Pb	Pb^{2+} Pb^{4+} Pb^{4+}	+2e +2e +4e	Pb↓ Pb^{2+} Pb↓	–0,126 +1,8 +0,84
Rb	Rb^+	+e	Rb↓	–2,93
S	SO_4^{-2} + 4 H^+ $S_2O_8^{-2}$	+2e +2e	H_2SO_3 + H_20 $2\ SO_4^{-3}$	+0,17 +2,0
Sn	Sn^{2+} Sn^{4+} Sn^{4+}	+2e +2e +4e	Sn↓ Sn^{2+} Sn↓	–0,140 +0,15 +0,01

TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Simbol (starea solidă, lichidă, gazoasă) → H
Denumirea elementului → HIDROGEN
Masa atomică → 1,008
Număr atomic → 1
Valența → I

GRUPA

PERIOADA

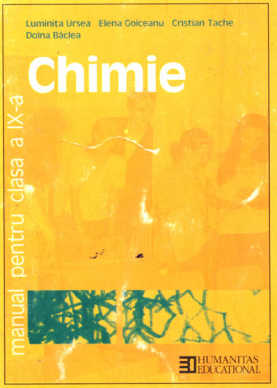
	1 (IA)	2 (IIA)	3 (IIIB)	4 (IVB)	5 (VB)	6 (VIB)	7 (VIIB)	8 (VIIIB)	9 (VIIIB)	10 (VIIIB)	11 (IB)	12 (IIB)	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIA)	18 (VIIIA)
1																		2 He 4,003 HELIU
2	3 Li I 6,941 LITIU	4 Be II 9,012 BERILIU											5 B III 10,81 BOR	6 C II,IV 12,01 CARBON	7 N III,V 14,01 AZOT	8 O II 16,00 OXIGEN	9 F I 19,00 FLUOR	10 Ne 20,18 NEON
3	11 Na I 22,99 SODIU	12 Mg II 24,30 MAGNEZIU											13 Al III 26,98 ALUMINIU	14 Si IV 28,09 SILICIU	15 P III,V 30,97 FOSFOR	16 S II IV VI 32,07 SULF	17 Cl I 35,45 CLOR	18 Ar 39,95 ARGON
4	19 K I 39,10 POTASIU	20 Ca II 40,08 CALCIU	21 Sc 44,96 SCANDIU	22 Ti 47,88 TITAN	23 V 50,94 VANADIU	24 Cr III 52,00 CROM	25 Mn II,IV 54,94 MANGAN	26 Fe II,III 55,85 FIER	27 Co 58,93 COBALT	28 Ni II 58,69 NICHEL	29 Cu I,II 63,55 CUPRU	30 Zn II 65,39 ZINC	31 Ga III 69,72 GALIU	32 Ge IV 72,61 GERMANIU	33 As III,V 74,92 ARSEN	34 Se II IV VI 78,96 SELENIU	35 Br I 79,90 BROM	36 Kr 83,80 KRIPTON
5	37 Rb 85,47 RUBIDIU	38 Sr 87,62 STRONȚIU	39 Y 88,91 YTRIU	40 Zr 91,22 ZIRCONIU	41 Nb 92,91 NIOBIU	42 Mo 95,94 MOLIBDEN	43 Tc 98,91 TEHNEȚIU	44 Ru 101,1 RUTENIU	45 Rh 102,9 RODIU	46 Pd 106,4 PALADIU	47 Ag I 107,9 ARGINT	48 Cd II 112,4 CADMIU	49 In III 114,8 INDIU	50 Sn II,IV 118,7 STANIU	51 Sb III,V 121,8 STIBIU	52 Te 127,6 TELUR	53 I I 126,9 IOD	54 Xe 131,3 XENON
6	55 Cs 132,9 CESIU	56 Ba II 137,3 BARIU	57-71	72 Hf 178,5 HAFNIU	73 Ta 180,9 TANTAL	74 W 183,8 WOLFRAM	75 Re 186,2 RENIU	76 Os 190,2 OSMIU	77 Ir 192,2 IRIDIU	78 Pt 195,1 PLATINĂ	79 Au 197,0 AUR	80 Hg II 200,6 MERCUR	81 Tl 204,4 TALIU	82 Pb II,IV 207,2 PLUMB	83 Bi III,V 209,0 BISMUT	84 Po 210,0 POLONIU	85 At 210,0 ASTATIN	86 Rn 222,0 RADON
7	87 Fr 223,0 FRANCIU	88 Ra 226,0 RADIU	89-103	104 Rf 261,0 RUTHERFORDIUM	105 Db 262,0 DUBNIUM	106 Sg 263,0 SEABORGIUM	107 Bh 262,0 BOHRIUM	108 Hs 265,0 HASSIUM	109 Mt 266,0 MEITNERIUM									

Metale ← → Nemetale

6	57 La 138,9 LANTAN	58 Ce 140,1 CERIU	59 Pr 140,9 PRASEODIM	60 Nd 144,2 NEODIM	61 Pm 144,9 PROMETIU	62 Sm 150,4 SAMARIU	63 Eu 152,0 EUROPIU	64 Gd 157,2 GADOLINIU	65 Tb 158,9 TERBIU	66 Dy 162,5 DISPROSIU	67 Ho 164,9 HOLMIU	68 Er 167,3 ERBIU	69 Tm 168,9 TULIU	70 Yb 173,0 YTERBIU	71 Lu 175,0 LUTEȚIU
7	89 Ac 227,0 ACTINIU	90 Th 232,0 TORIU	91 Pa 231,0 PROTACTINIU	92 U 238,0 URANIU	93 Np 237,0 NEPTUNIU	94 Pu 239,1 PLUTONIU	95 Am 243,1 AMERICIU	96 Cm 247,1 CURIU	97 Bk 247,1 BERKELIU	98 Cf 252,1 CALIFORNIU	99 Es 252,1 EINSTEINIU	100 Fm 257,1 FERMIU	101 Md 256,1 MENDELEVIU	102 No 259,1 NOBELIU	103 Lr 260,1 LAWRENCIU

AMAN-CRAIOVA

Seria Liceu



ISBN 973-99807-3-2